ner,
sche
ie

Chem. 311 f

Wagner

I/11

18 Mm.

LEHRBUCH

DER

UNORGANISCHEN CHEMIE

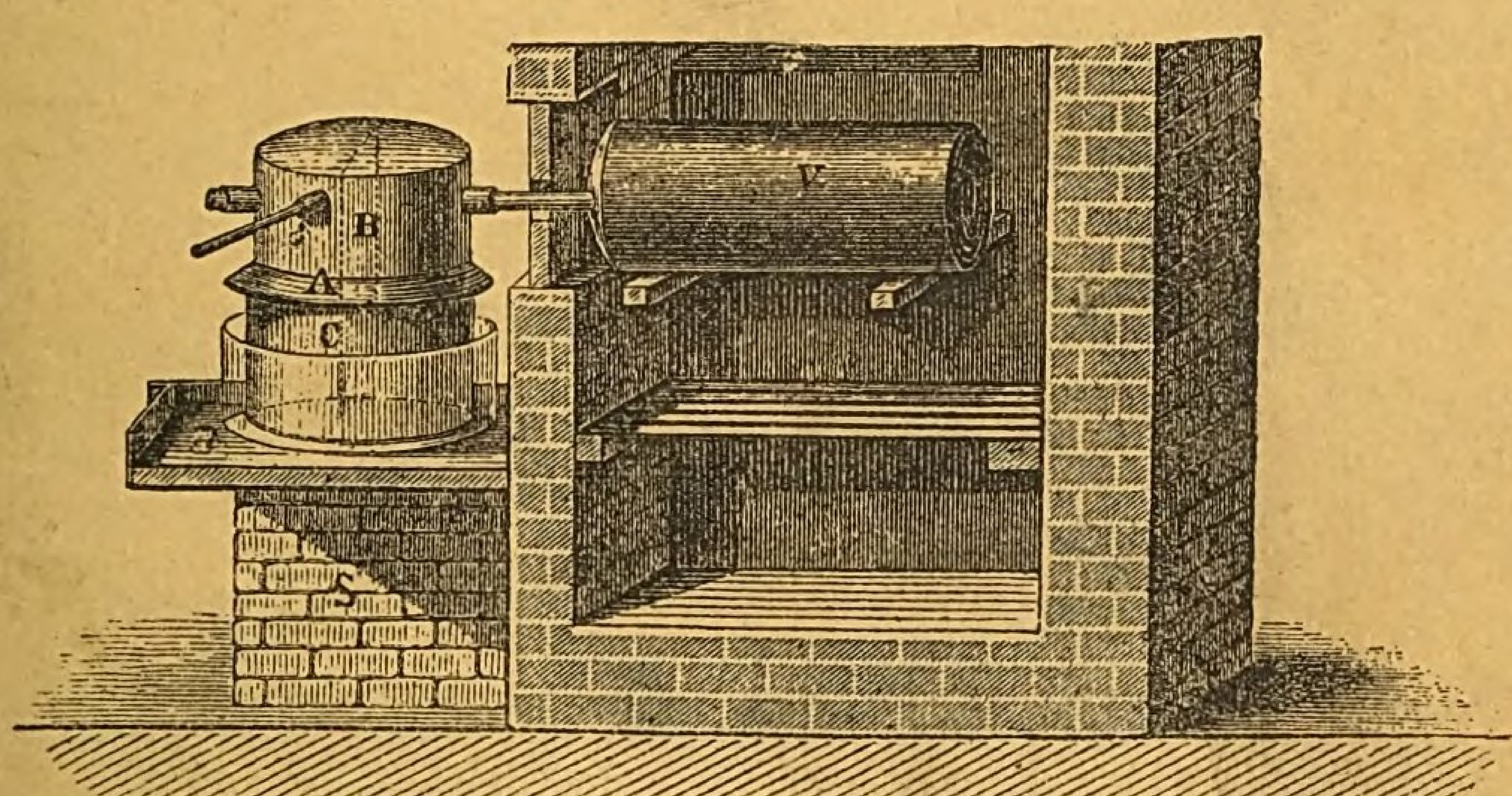
FÜR

MITTELSCHULEN SOWIE ZUM SELBSTSTUDIUM

VON

AUGUST WAGNER

PROFESSOR DER CHEMIE AN DEN KÖNIGLICHEN MILITÄR-BILDUNGS-ANSTALTEN:
KRIEGSAKADEMIE, ARTILLERIE- UND INGENIEURSCHULE UND KADETTENCORPS
ZU MÜNCHEN.



MÜNCHEN.
THEODOR ACKERMANN
KÖNIGLICHER HOF-BUCHHÄNDLER.
1886.

228 F

LEHRBUCH

DER

UNORGANISCHEN CHEMIE

FÜR

MITTELSCHULEN SOWIE ZUM SELBSTSTUDIUM

VON

AUGUST WAGNER

PROFESSOR DER CHEMIE AN DEN KÖNIGLICHEN MILITÄR-BILDUNGS-ANSTALTEN: KRIEGSAKADEMIE, ARTILLERIE- UND INGENIEURSCHULE UND KADETTENCORPS ZU MÜNCHEN.

MÜNCHEN.
THEODOR ACKERMANN
KÖNIGLICHER HOF-BUCHHÄNDLER.

1886.

BIBLIOTHECA
REGIA
MONACENSIS

Vorwort.

Bei der grossen Anzahl der bereits erschienenen kurz gefassten Lehrbücher der unorganischen Chemie dürfte es als gewagt erscheinen, mit einem neuen aufzutreten, wenn nicht dasselbe wesentliche Unterschiede im Vergleich zu den bereits vorhandenen besitzt.

Ein Haupterfordernis beim Unterrichte für solche Schüler, welchen die Chemie bloss als Hilfswissenschaft dienen soll, ist einesteils die grösste Einfachheit in der Vortragsweise, andernteils eine solide theoretische Grundlage, welche erst ein Verständnis der zahllosen Einzelheiten ermöglicht. Ich bin deshalb nicht der vielfach getroffenen Anschauung gefolgt, zuerst dem Schüler eine Anzahl von Thatsachen zu bieten und dann erst allmählich die Theorie daran zu knüpfen, sondern ich habe den theoretischen Teil abgeschlossen vorangestellt, jedoch in der kürzesten Weise, wobei ich stets den Standpunkt des Anfängers im Auge behielt. Alles Vorgetragene wurde deshalb sofort an Beispielen erklärt; auch suchte ich die Theorie nicht bloss in Form einer Anzahl von abgerissenen Lehrsätzen zu geben, sondern als etwas zusammengehörendes, das sich aus einander stufenweise entwickelt. Besonders war ich bestrebt, das mechanische Auswendiglernen einer Reihe dogmatisch verfasster Lehr-

sätze dem Schüler zu ersparen, dagegen ihm die Gründe klar vorzutragen, wie diese Gesetzmässigkeiten erkannt, und weshalb diese Lehren angenommen worden sind. So soll der Lernende geistig erfassen, was die Gesetze der Stöchiometrie besagen, und welche Gründe für die Feststellung der Atom- und Molekulargewichte, sowie der Wertigkeit der Elemente massgeblich sind. Bei Aufstellung des theoretischen Teils suchte ich mir stets möglichst vorzuhalten, dass ich dieses kurze Lehrbuch für Anfänger und nicht für in der Wissenschaft bereits Fortgeschrittene schreibe, um der naheliegenden Verlockung, zu sehr in die theoretische Spekulation einzudringen, aus dem Wege zu gehen. Ein Übermass von letzterer dem Schüler sogleich zu bieten, halte ich für direkt schädlich, indem er dieselbe doch nicht geistig zu durchdringen, sondern nur mechanisch zu handhaben im stande ist.

So wie bei dem Eindringen in die Lehren der Physik nicht leicht ein Dozent in den Fehler verfallen wird, dieselben dem Anfänger sofort mit Hilfe der höheren Mathematik vortragen zu wollen, sondern mit den einfachen Hilfsmitteln der elementaren Mathematik sich begnügen muss, so ist es auch bei dem Chemieunterrichte verfehlt, den rein theoretischen Spekulationen sofort bei Beginn schon einen zu grossen Spielraum zu gönnen, statt mit dem Legen eines positiven Grundes sich zu begnügen. Erst wenn ein solides Fundament errichtet ist, soll darauf weiter gebaut werden.

In dem praktischen Teile war ich bestrebt, eine richtige Auswahl zwischen Wichtigem und Unwichtigem zu treffen. Durch Weglassen oder ganz kurze Behandlung des letzteren war es mir möglich, trotz des kleinen Umfanges meines Lehrbuches Wichtigeres ausführlich zu besprechen. So sind die technisch bedeutsamsten Kapitel, wie z. B. Schwefelsäure, Kaliindustrie, Salpeter, Sodafabrikation, Kalk, Zement, Eisen, Kupfer, Kupferlegierungen u. s. w. viel eingehender behandelt, als in anderen kurzen Lehrbüchern.

Die Atomgewichte der Elemente wurden nach der von Frank Wigglesworth Clarke 1882 aufgestellten Tabelle gegeben unter Berücksichtigung der seitdem erschienenen Berichtigungen.

Alle Angaben und Zahlen, welche nicht ohnehin als ganz sicher feststehend betrachtet werden konnten, habe ich möglichst in den Originalarbeiten nachgesehen; die darin oft zu treffenden Widersprüche können jedoch in einem kleinen Lehrbuch nicht berücksichtigt werden. Stets habe ich die Ausdrucksweise so eingerichtet, dass der Schüler nie im Zweifel sein kann, welch bestimmter Körper gemeint ist; ganz besonders suchte ich den in manchen Büchern angetroffenen Fehler zu vermeiden, die Bezeichnung für Säure, Säureanhydrid oder Anhydrosäure so unbestimmt zu gebrauchen, dass man nicht sofort sicher herausfinden kann, welche Verbindung darunter verstanden sein soll, wie z. B. beim Kapitel Antimonsäure dies in manchen Werken der Fall ist. Bei den Hydroxyden der Metalle wurde stets berücksichtigt, ob das der Wertigkeit des Metalls entsprechende Hydroxyd auch wirklich nach der danach sich ableitenden Formel herstellbar ist oder nicht.

Die Einteilung der Elemente wurde möglichst der althergebrachten Weise angepasst, jedoch unter vollständigster Berücksichtigung der Wertigkeit. Bei den nichtmetallischen Elementen zog ich es vor, dieselben zuerst einzeln zu beschreiben und darauf folgend ihre gegenseitigen Verbindungen, um nicht genötigt zu sein, unwichtigere Verbindungen, wie z. B. Brom- oder Jodwasserstoff, vor den wichtigsten Elementen, wie Sauerstoff und Schwefel, abhandeln zu müssen. Bei den Erzmetallen liess ich die alte, allerdings sehr unwissenschaftliche Einteilung in edle und unedle fortbestehen, indem man sonst konsequenter Weise durch die Wertigkeit gezwungen wäre, mit dem einwertigen Silber beginnen zu müssen, während Gold und Platin erst viel später besprochen werden könnten.

In einem Punkte unterscheidet sich mein Lehrbuch noch ganz wesentlich von anderen, nämlich in der Berücksichtigung des geschichtlichen Teils, welchen ich gerade für eine Mittelschule als anregend und das Verständnis fördernd halte. Ich habe deshalb dem Schüler am Anfange sofort einen kurzen Überblick über die Geschichte der Chemie geboten und bei allen Elementen und wichtigeren Verbindungen die historische Seite

berücksichtigt. Die betreffenden Angaben sind der Geschichte der Chemie von H. Kopp entnommen.

Um den Schüler an den Gebrauch der chemischen Zeichen und Formeln zu gewöhnen, habe ich dieselben auch im Texte allmählich immer häufiger verwendet, wenn dieselben aus dem Vorausgegangenen ihm schon verständlich sein konnten.

Ich betone noch einmal, dass der bei Abfassung dieses kurzen Lehrbuches mich leitende Gedanke das Streben nach möglichster Einfachheit in der Behandlung des Gegenstandes war.

München im August 1885.

Der Verfasser.

Einleitung.

Geschichte der Chemie.

Solange zusammenhängende, auf ein bestimmtes Ziel gerichtete chemische Operationen nicht bekannt waren, konnte natürlich auch keine Benennung hiefür vorhanden sein. Von der Zeit an, wo wir Nachrichten erhalten, dass die Kunst des Goldmachens durch die Ausführung gewisser Experimente verfolgt werde, finden wir sofort diese Beschäftigung mit dem Namen Chemie bezeichnet. Derselbe findet sich zuerst von Julius Maternus Firmicus (um 340 n. Ch.) angewendet. Derselbe schreibt in seiner Mathesis von dem Einfluss, welchen der Stand des Mondes zu einem Planeten während der Stunde der Geburt eines Menschen auf die Neigung desselben hat: si fuerit haec domus (wo der Mond gerade steht). Mercurii ... dabit Astronomiam, ... si Saturni, scientiam Chemiae.

Die Ägypter sind das älteste Volk, welches chemische Operationen ausführte, und da nach Plutarch (um 100 n. Chr.) Ägypten früher Χημία hiess (Χημία = schwarz, vom Nilschlamm, im Gegensatz zum weisslich-gelben Wüstenboden, während Αἴγυπτος ursprünglich nur den Nil bedeutet), so wurde der Name des Landes zugleich auf die von dorther gekommene geheimnisvolle Kunst übertragen.

Die Grenzen der Geschichte der Chemie sind einerseits die Grenze der Geschichte überhaupt, anderseits die Gegenwart. Dieser lange Zeitraum lässt sich einteilen:

I. in die ältere Geschichte der Chemie, beginnend mit dem Anfang der Kultur. In dieser ältesten Periode liegen

bloss Beobachtungen vor von einzelnen chemischen Thatsachen ohne jeden Zusammenhang. Von da, wo die chemischen Kenntnisse in Schriften zusammengefasst und als ein Ganzes betrachtet werden, rechnet man

II. die mittlere Geschichte der Chemie, beginnend mit der ersten Hälfte des 4. Jahrhunderts, etwa um 340 n. Chr.

Die mittlere Geschichte der Chemie lässt sich einteilen

a) in das Zeitalter der Alchimie, in welchem als das Ziel der Chemie die künstliche Golderzeugung betrachtet wurde; dauernd bis zum ersten Viertel des sechzehnten Jahrhunderts; und von da an

b) in das Zeitalter der medizinischen Chemie, in welchem als Ziel der Chemie die Erklärung und Heilung von Krankheiten galt.

Die mittlere Geschichte der Chemie wird abgeschlossen durch die Aufstellung der ersten chemischen Theorie, deren Zweck ist, analoge Erscheinungen zusammenzufassen und aus gleichen Ursachen zu erklären. Dieser wichtige Fortschritt fällt in die Mitte des siebzehnten Jahrhunderts und hiemit beginnt

III. die neuere Geschichte der Chemie. Dieselbe lässt sich abteilen

a) in das Zeitalter der phlogistischen Theorie von der Mitte des siebzehnten Jahrhunderts beginnend bis zum letzten Viertel des achtzehnten.

b) in das Zeitalter der quantitativen Chemie, von der Sauerstofftheorie Lavoisier's (1775) beginnend bis zur Gegenwart.

Diese 5 Perioden sollen nun kurz gekennzeichnet werden.

I. Zeitalter; vom Anfang der Kultur bis circa 340 n. Chr. Sichere Nachrichten über Kenntnisse chemischer Thatsachen sind uns überliefert von den Ägyptern, Phönikern, Griechen und Römern.

Bei den Ägyptern war besonders die Gewinnung und Verarbeitung der Metalle zu einem hohen Grad der Vollkommenheit gediehen; auf die Bereitung von Farben legten dieselben einen grossen Wert. Die Fabrikation des Glases war ihnen bekannt, ebenso die Kunst, Leichname vor Fäulnis zu bewahren; ferner die Bereitung von Pflastern und Salben aus Grünspan und Bleiweiss.

Die Chinesen besassen zwar nicht weniger Geschicklichkeit in den chemischen Gewerben als die Ägypter; sie übten jedoch wegen ihrer Abgeschlossenheit keinen Einfluss auf den Entwicklungsgang der übrigen Völker aus.

Die Phöniker besassen Kunstfertigkeit in der Färberei; die Glasbereitung und die Gewinnung des Zinns war ihnen bekannt. Dieselben hatten durch ausgebreiteten Handel lebhaften Verkehr mit den Völkern entfernter Gegenden.

Die Israeliten verdankten ihre Kenntnisse den Ägyptern. Von den Metallen kannten sie Gold, Silber, Kupfer, Zinn, Blei und Eisen.

Den Griechen waren keine andern chemischen Thatsachen bekannt als den Ägyptern und Phönikern. Zu Homers Zeit war bei denselben das Eisen und die Verwendung desselben zu Werkzeugen weit weniger in Gebrauch als bei den Israeliten. Die Griechen huldigten weniger auf praktischer Grundlage beruhenden experimentellen Forschungen als vielmehr der Aufstellung spekulativer Ansichten. In letzterer Beziehung sind besonders die Lehren des Aristoteles (384—322 v. Chr.) bekannt. Derselbe nimmt 4 Elementarzustände der Materie an:

das Feuer für den Zustand der Trockenheit und Hitze,
die Luft für den Zustand der Hitze und Feuchtigkeit,
das Wasser für den Zustand der Feuchtigkeit und Kälte,
die Erde für den Zustand der Kälte und Trockenheit.

Der feste Zustand entsteht durch die Kombination von Trockenheit und Kälte; er wird aufgehoben durch Feuchtigkeit und Hitze (d. h. durch Auflösen oder Schmelzen). Ausserdem existiert noch im Weltall ein fünftes Element von höherer ätherischer Natur, die quinta essentia (daher der Name Quintessenz).

Das grosse Römerreich war für die Entwicklung der chemischen Technik kein besonders günstiger Boden. Plinius (23—79 n. Chr.) kennt nebst den schon den Israeliten bekannten Metallen nur noch das Quecksilber.

Während im 4. Jahrhundert n. Chr. in Italien die Wissenschaften in Abnahme begriffen sind, werden nun Kultursitze die Akademie zu Alexandrien (gestiftet bereits von Ptolemäus I. 301—284 v. Chr.) und Byzanz (seit 324 n. Chr. die Residenz Konstantins des Grossen).

II. Zeitalter; die Periode der Alchimie. Die chemischen Thatsachen werden nun in eigenen Schriften zu einem Ganzen zusammengefasst, um eine bestimmte Aufgabe lösen zu können, nämlich die Verwandlung unedler Metalle in edle durch chemische Prozesse. Diese Bestrebungen werden bezeichnet mit dem Namen Alchimie.

Im ersten Jahrhundert n. Chr. sind alchimistische Bestrebungen noch unbekannt, da Plinius nichts hievon erwähnt. Am Ende des 4. Jahrhunderts ist aber Ägypten bereits ein Zentralpunkt der Alchimie; besonders im 5. Jahrhundert erscheinen, von Alexandrien ausgehend, viele Schriften in griechischer Sprache, die sich mit der Metallverwandlung beschäftigen.

Die Araber unterjochten in der ersten Hälfte des 7. Jahrhunderts die Ägypter und nahmen von denselben die alchimistischen Kenntnisse an, welche sie den Völkern des Abendlandes mitteilten, nachdem die Araber in der Schlacht bei Xeres de la Frontera (711) dem Westgotenreich ein Ende gemacht und fast die ganze pyrenäische Halbinsel unter die Herrschaft des Islams gebracht hatten. Von da an bis in das 13. Jahrhundert sind die Araber in Spanien die Träger der Wissenschaft. Der bedeutendste der arabischen Chemiker ist der im 8. Jahrhundert lebende Geber. Zahlreiche chemische Präparate sind ihm bekannt und chemische Operationen geläufig. Er stellt die erste Ansicht über die Natur der Metalle auf, welche er als aus Mercurius und Sulphur in verschiedenen Mengenverhältnissen und im verschiedenen Grad des Fixiertseins zusammengesetzt hält. Seine Schriften sind bis in das 16. Jahrhundert hinein massgebend.

Von der Mitte des 12. Jahrhunderts an tritt kein bedeutender arabischer Alchimist mehr auf und am Anfang des 13. Jahrhunderts (Schlacht bei Tolosa 1212) wird die Macht der Mauren gänzlich gebrochen.

Nach dem Untergang der arabischen Herrschaft gehen die Wissenschaften zu den Abendländern über, welche nach dem Muster der arabischen Lehranstalten einzelne Hochschulen gründen (1200 zu Paris, 1300 zu Oxford). Hauptsächlich aber die Klöster werden nun die Zufluchtsorte der Wissenschaften, in welchen auch alchimistische Bestrebungen eifrig

betrieben werden. Der bedeutendste Alchimist in Deutschland ist zu dieser Zeit Albertus Magnus (geb. 1193 gest. 1280); in England Roger Baco (geb. 1214 gest. 1284).

Im 15. Jahrhundert bieten die zahlreich gegründeten Universitäten den seither in den Klöstern eingeschlossenen Wissenschaften neue Wohnstätten und Pflege durch unabhängige Gelehrte. Die Erfindung der Buchdruckerkunst, der Aufschwung des Handels (1492 Amerika, 1498 Seeweg nach Ostindien) wirken fördernd auf die Wissenschaften. Die am Anfange des 16. Jahrhunderts herrschende freie Geistesrichtung zeigt sich auch auf dem Gebiete der chemischen Wissenschaften. Sie bleiben nicht mehr bei dem Alten stehen; an Stelle des früheren Autoritätsglaubens in der Wissenschaft tritt nun die freie Forschung und Selbstprüfung. Der ganze Charakter der chemischen Wissenschaften ändert sich hiedurch und es beginnt das

III. Zeitalter; die Periode der medizinischen Chemie, von etwa 1525 bis gegen 1650.

Es wird eingeleitet durch Philippus Aureolus Theophrastus Paracelsus Bombastus von Hohenheim (geb. 1493 gest. 1541). Derselbe wendet, als der erste, chemisch zubereitete Arzneimittel an, wie Quecksilber-, Blei-, Antimon- und Eisen-Präparate; ferner Schwefelmilch u. s. w. Er stellt rein chemische Theorien über den Organismus und seine Funktionen auf. Die wesentliche Bedeutung vom Auftreten des Paracelsus liegt aber darin, dass von nun an die Pflege der Wissenschaft in bessere Hände gelangt, indem wissenschaftlich gebildete Männer, nämlich Ärzte, den chemischen Bestrebungen obliegen. Die Goldmacherkunst verschwindet immer mehr unter seinen Nachfolgern; schon Agricola von Meissen (gest. 1555) widerruft bereits seine früheren alchimistischen Bestrebungen als Verirrungen.

In dieser Periode treten hauptsächlich Deutsche auf; die Pariser Fakultät hatte dagegen den Gebrauch chemischer Präparate als Arzneimittel verboten.

Allmählich treten Männer auf, welche die Chemie nicht mehr als ein blosses Werkzeug der medizinischen, sondern als eine selbständige Wissenschaft betrachten. Eine Summe chemischer Kenntnisse ist gesammelt, welche einer selbständigen Zusammenfassung fähig ist. Die Chemie schlägt eine

neue Richtung ein; es fängt ein neues Zeitalter in derselben an durch Aufstellung der ersten chemischen Theorie. Hiemit beginnt das

IV. Zeitalter; die Periode der phlogistischen Theorie, von circa 1650 bis 1775.

Diese erste chemische Theorie, die phlogistische (von φλογιστός, verbrannt) genannt, wird aufgestellt und näher begründet besonders durch zwei ausgezeichnete Ärzte: Becher (gest. 1682) und Stahl (geb. 1660). Diese Theorie sucht besonders die Verbrennungserscheinungen und das Verhalten der verschiedenen Körper im Feuer zu erklären. Der wesentliche Inhalt derselben kann jedoch erst nach Erwähnung der jetzt herrschenden Sauerstofftheorie besprochen werden, da er ohne Kenntnis der letzteren nicht verständlich wäre.

Diese Theorie berücksichtigt bloss die qualitativen Erscheinungen; sie wird gestürzt 1775 durch Lavoisier. Von da an beginnt das

V. Zeitalter; die Periode der quantitativen Chemie, von 1775 bis zur Gegenwart.

Die wissenschaftlichen Errungenschaften dieser Periode zu beschreiben bildet die Aufgabe dieses Lehrbuches.

Theoretische Chemie.

Die Naturlehre stellt sich die Aufgabe, die Gesetze, welche die Körperwelt beherrschen, aufzudecken. Die Physik ist derjenige Teil der Naturlehre, der sich mit den Erscheinungen beschäftigt, welche nicht auf einer Veränderung der Bestandteile der Körper beruhen; die Chemie dagegen beschäftigt sich mit den Erscheinungen, bei welchen die Substanz der Körper eine Veränderung erleidet.

So ist zum Beispiel die Umwandlung von Wasser in Eis oder Dampf Gegenstand der physikalischen, die Zersetzung desselben in Sauerstoff und Wasserstoff der chemischen Betrachtung.

Körper nennt man ein nach allen Dimensionen abgegrenztes Stück der Materie. Letztere erfüllt einen Raum und besitzt zugleich Gewicht, ist also wägbar.

So ist z. B. das Wasser oder die Luft eine Materie, während die

Wärme oder der Magnetismus keine Materie besitzen, sondern nur Erscheinungen bilden.

Die Körper teilt man ein in einfache und in zusammengesetzte.

Die einfachen Körper lassen sich durch kein Mittel in chemisch verschiedenartige Bestandteile zerlegen. Man nennt sie Grundstoffe oder Elemente. Die Anzahl derselben ist ziemlich beträchtlich, nämlich gegen 68, von welchen etwa der dritte Teil sehr verbreitet in der Natur vorkommt, während die übrigen Elemente teils spärlich, teils nur in minimalen Spuren sich auf unserem Planeten vorfinden. Auffallend erscheint es vielleicht, dass die Natur mit einer so grossen Anzahl von Grundstoffen arbeitet. Zudem spricht die Wahrscheinlichkeit dafür, dass die Zahl dieser Grundstoffe durch die Fortschritte der Wissenschaft infolge neu entdeckter Hilfsmittel sich nicht vermindern, sondern vermehren wird; durch neue Hilfsmittel wurden auch stets neue Elemente entdeckt. So wurde eine grosse Anzahl der jetzt bekannten Elemente als solche erkannt durch Einführung des galvanischen Stromes (1807) als Hilfsmittel und ferner in neuerer Zeit durch Anwendung der Spektralanalyse.

Zusammengesetzte Körper lassen sich in chemisch verschiedenartige Bestandteile zerlegen; dieselben nennt man chemische Verbindungen. Eine chemische Verbindung lässt sich in ihre Elemente spalten.

Eine chemische Verbindung ist wesentlich verschieden von einem physikalischen Gemenge.

Charakteristisch ist für eine chemische Verbindung im Gegensatz zu einem physikalischen Gemenge:

1) Die Einzeleigenschaften der Elemente, aus welchen die Verbindung besteht, sind völlig aufgehoben, es ist ein neuer Körper mit neuen, ganz selbständigen Eigenschaften entstanden; in einem Gemenge dagegen sind alle Eigenschaften der einzelnen Stoffe beibehalten.

So entsteht z. B. durch die chemische Verbindung der nicht im geringsten giftigen Elemente Stickstoff und Kohlenstoff das äusserst giftige Cyan. Oder die Elemente Schwefel und Quecksilber geben, chemisch verbunden, die schön rot gefärbte Verbindung, Schwefelquecksilber oder Zinnober genannt, während ein physikalisches Gemenge von Schwefel und Quecksilber keine rote Farbe besitzt und alle Eigenschaften von Schwefel und Quecksilber noch erkennen lässt.

2) Bei einer chemischen Verbindung stehen die Elemente in einem ganz bestimmten, gegenseitigen Gewichtsverhältnis, ausdrückbar durch unabänderliche Zahlen; ein physikalisches Gemenge dagegen kann in jedwedem Gewichtsverhältnis hergestellt werden.

So kann man z. B. Eisen und Schwefel im feinverteilten Zustand in jedem beliebigen Gewichtsverhältnis mit einander vermengen, während die chemische Verbindung derselben, Schwefeleisen genannt, ein ganz bestimmtes Gewichtsverhältnis von Schwefel und Eisen verlangt, nämlich für je 1 Gewichtsteil Schwefel $1^3/_4$ Gewichtsteile Eisen. Würde man z. B. 1 Gramm Schwefel und 2 Gramm Eisen nehmen, so lassen sich nur $1^3/_4$ Gramm Eisen mit 1 Gramm Schwefel verbinden, während $^1/_4$ Gramm Eisen ausserhalb der Verbindung frei verbleibt.

3) Eine Trennung der chemischen Verbindung ist nur durch chemische Hilfsmittel möglich; während ein physikalisches Gemeng durch mechanische Kräfte getrennt werden kann.

So lässt sich z. B. ein physikalisches Gemeng von Schwefel und Eisen durch einen Magnetstab trennen, welcher das Eisen anzieht und den Schwefel zurücklässt; oder durch gleichmässige Stösse, wobei das schwere Eisen am Boden und der leichtere Schwefel nach oben sich ablagert; oder durch einen Wasserstrom, der den leichten Schwefel fortführt und das schwerere Eisen zurücklässt. Bei der chemischen Verbindung Schwefeleisen dagegen sind alle diese Hilfsmittel zur Trennung völlig nutzlos; nur durch kräftig eingreifende chemische Mittel kann diese Verbindung in ihre Elemente zerlegt werden.

4) Eine chemische Verbindung bildet sich unter Temperaturerhöhung, häufig verbunden mit Elektricitätsentwicklung; während durch physikalisches Vermengen diese Erscheinungen nicht zu erzielen sind.

Mischt man z. B. Eisen und Schwefel miteinander, so tritt keine Temperaturerhöhung ein; verbindet man dieselben aber chemisch, so zeigt sich in Folge der auftretenden Wärme lebhafte Feuererscheinung. Der in den elektrischen Batterien erzeugte Strom tritt auf durch das Entstehen chemischer Verbindungen.

Die Kraft, welche 1) die Elemente zur chemischen Verbindung zusammenführt und 2) die entstandene Verbindung vor dem Zerfallen schützt, nennt man die **chemische Affinität** oder **Verwandtschaft**. Dieser Ausdruck stammt von einer früheren falschen Vorstellung her, bei der man annahm, dass nur chemisch verwandte Stoffe sich miteinander verbinden können. Die Erfahrung zeigt aber im Gegenteil, dass die chemisch unähnlichsten Elemente sich am leichtesten

mit einander verbinden lassen, während sehr ähnliche oft gar keine Verbindungen mit einander eingehen.

So lassen sich z. B. die Metalle, welche chemisch sehr ähnliche Elemente sind, nicht oder nur unsicher mit einander verbinden, während dieselben mit den ihnen sehr unähnlichen nichtmetallischen Elementen gewöhnlich leicht in Verbindung treten.

Das Aufheben der chemischen Affinität nennt man chemische Zersetzung oder Zerlegung. Durch Aufhebung der chemischen Affinität zersetzen sich die einfachsten Verbindungen in die Elemente, woraus sie bestehen; kompliziertere, d. h. aus mehreren Elementen bestehende, zerfallen hiebei häufig zuvor in einfachere Verbindungen.

So kann z. B. die einfache Verbindung Chlorwasserstoff zersetzt werden in die Elemente Chlor und Wasserstoff, oder Ammoniak in Stickstoff und Wasserstoff. Die aus diesen beiden einfachen Verbindungen, nämlich Chlorwasserstoff und Ammoniak, sich bildende kompliziertere Verbindung, Salmiak genannt, kann zerlegt werden in die einfacheren Chlorwasserstoff und Ammoniak, welch letztere natürlich weiter in ihre Elemente zersetzt werden können.

Als die wichtigsten Arten der chemischen Zersetzung sind zu erwähnen:

1) Zersetzung durch die Wärme.

Die Glühhitze zersetzt sehr häufig chemische Verbindungen; es ist überhaupt sehr wahrscheinlich, dass bei hinreichend hoher Temperatur alle Verbindungen zersetzbar sind.

So wird z. B. Quecksilberoxyd durch die Wärme zersetzt in die Elemente Quecksilber und Sauerstoff, Chlorplatin in Platin und Chlor u. s. w.

2) Zersetzung durch einfache Substitution.

In diesem Falle ersetzt ein mit grösserer Affinität begabtes Element ein schwächeres. Bei einer Zersetzung durch Substitution ist die Gegenwart von mindestens 3 Elementen nötig, wovon 2 zur chemischen Verbindung vereint sind, während das dritte noch frei ist.

Gibt man z. B. zu einer wässrigen Lösung der Verbindung Jodkalium das freie Element Chlor, so wird das Jod durch das mit grösserer Affinität begabte Chlor substituiert und es bildet sich die Verbindung Chlorkalium, während Jod als Element frei wird. Das frei gewordene Jod löst sich auf und verursacht die tiefe Färbung. Dieser Vorgang lässt sich ausdrücken durch das leichtverständliche Schema (Jodkalium) + Chlor = (Chlorkalium) + Jod.

3) Zersetzung durch wechselseitige Substitution, doppelte Zersetzung oder Tauschzersetzung genannt. Hiezu sind mindestens 4 Elemente nötig, je 2 zu chemischen Verbindungen vereint.

Gibt man z. B. in eine wässrige Lösung der Verbindung Jodkalium eine Lösung der Verbindung Chlorquecksilber, so bilden sich 2 neue Verbindungen, nämlich Chlorkalium und Jodquecksilber. Da letzteres in Wasser unlöslich und von schön roter Farbe ist, so entsteht ein roter Niederschlag. Der Name doppelte Zersetzung rührt daher, dass beide ursprüngliche Verbindungen hiebei zersetzt wurden, sowohl das Jodkalium als auch das Chlorquecksilber, und da alle 4 Elemente ihren Platz gegenseitig vertauscht haben, so ist auch der Name Tauschzersetzung berechtigt. Dieser Vorgang lässt sich ausdrücken durch das Schema

(Jodkalium) + (Chlorquecksilber) = (Chlorkalium) + (Jodquecksilber).

4) Zersetzung durch den galvanischen Strom, Elektrolyse genannt.

Die Elektrolyse bildet das kräftigste Zersetzungsmittel. Lässt man eine starke galvanische Batterie auf eine den Strom nur unvollkommen leitende Verbindung zweier Elemente einwirken, so wird diese meistens so zerlegt, dass sich das eine Element am + und das andere am — Pole der Batterie ausscheidet.

So wird z. B. die Verbindung Wasser hiedurch so zersetzt, dass deren beide Elemente gasförmig frei werden, nämlich Sauerstoff am + und Wasserstoff am — Pole der Batterie.

Nun lehrt aber ein Satz der Physik, dass gleiche Elektricität sich abstösst, während ungleiche sich anzieht.

Es muss hiemit das vom + Pole angezogene Element eine negative und umgekehrt das vom — Pole angezogene Element eine positive Elektricität besitzen. Es ist somit der bei der Zersetzung des Wassers am + Pole auftretende Sauerstoff ein elektronegatives und der am — Pole sich ausscheidende Wasserstoff ein elektropositives Element.

Zerlegt man eine Reihe solcher einfacher Verbindungen, aus je 2 Elementen bestehend, durch den galvanischen Strom, so scheidet sich in allen Fällen das Element Sauerstoff ausschliesslich am + Pole und das Element Kalium ausschliesslich am — Pole aus. Es ist somit der Sauerstoff stets ein elektronegatives und das Kalium stets ein elektropositives Element. Setzt man das erstere dieser beiden Elemente als negatives Anfangs- und das letztere als positives Endglied einer Reihe, so liegen alle übrigen Elemente dazwischen. In dieser Reihe wird sich dann jedes Element dem nachfolgenden gegenüber als elektronegativ und dem vorausgehenden als elektropositiv verhalten. Diese Reihe führt die Bezeichnung:

elektrochemische Spannungsreihe. Die wichtigsten Glieder in dieser Reihe sind:

— Sauerstoff, Fluor, Chlor, Brom, Jod, Schwefel, Stickstoff, Phosphor, Arsen, Bor, Kohlenstoff, Antimon, Tellur, Silicium, Wasserstoff, Gold, Quecksilber, Silber, Kupfer, Zinn, Blei, Eisen, Platina, Zink, Aluminium, Calcium, Barium, Natrium, Kalium. +

Es ist hiemit z. B. der Schwefel dem Chlor gegenüber + und dem Blei gegenüber —, oder Chlor ist dem Sauerstoff gegenüber + und dem Wasserstoff gegenüber —. Oder unterwirft man die Verbindung Chlormagnesium der Elektrolyse, so wird sich das Magnesium am — und das Chlor am + Pole der Batterie ausscheiden; ähnlich wird aus Jodblei am — Pol Blei und am + Jod frei werden.

Ein Blick auf diese Spannungsreihe zeigt, dass die Elemente, welche nach dem Wasserstoff gegen das positive Ende zu kommen, die bekannten Metalle sind, während die dem Wasserstoff gegen den — Anfang zu vorausgehenden nichtmetallische Körper sind. Hiemit lassen sich alle Elemente einteilen in zwei Hauptklassen:

I. In Nichtmetalle oder Metalloïde. Dieselben bilden die elektronegativen Anfangsglieder der Spannungsreihe von Sauerstoff bis Wasserstoff.

II. In Metalle. Dieselben bilden die positiven Glieder der Reihe nach dem Wasserstoff.

Die Elemente der Nichtmetalle sind in der Minderzahl gegenüber den Metallen.

Sowohl physikalische als auch chemische Unterschiede können im Verhalten dieser zwei Hauptklassen von Elementen aufgestellt werden:

1) Physikalische Unterschiede. Die Metalle besitzen im kompakten Zustand und bei glatter Oberfläche den charakteristischen Metallglanz; sie sind gute Leiter der Wärme und der Elektricität. Die Nichtmetalle dagegen zeigen keinen Metallglanz, und sind Nichtleiter der Elektricität und schlechte Wärmeleiter.

2) Chemische Unterschiede. Die Metalle gehen mit Wasserstoff keine oder nur lose Verbindungen ein; die Nichtmetalle dagegen verbinden sich mit Wasserstoff. Durch Verbindung mit Sauerstoff geben die Nichtmetalle bei Gegenwart von Wasser die sogenannten Säuren, während die Metalle unter diesen Umständen in der Regel das chemische Gegenteil der Säuren, nämlich die basischen Verbindungen liefern.

So ist z. B. der Schwefel ein Nichtmetall, das Zink ein Metall; denn der Schwefel zeigt keinen Metallglanz, ist kein Leiter der Elektricität und ein ganz schlechter Wärmeleiter; er verbindet sich mit Wasserstoff und gibt mit Sauerstoff bei Gegenwart von Wasser Säuren (schweflige Säure und Schwefelsäure). Das Zink dagegen zeigt Metallglanz und leitet die Elektricität sowie die Wärme; es verbindet sich nicht mit Wasserstoff und gibt mit Sauerstoff eine basische Verbindung (Zinkoxyd).

Eine scharfe Grenzlinie lässt sich jedoch nicht ziehen; mehrere Elemente werden in dem einen Lehrbuch den Metallen, in einem anderen den Nichtmetallen zugezählt, je nachdem man die physikalischen oder die chemischen Unterscheidungsmerkmale mehr betont.

So gehören z. B. Antimon und Arsen den physikalischen Eigenschaften nach zu den Metallen, da sie Metallglanz zeigen und Leiter für Elektricität und Wärme sind, während dieselben in Rücksicht ihres chemischen Charakters den Nichtmetallen zuzuzählen sind, da sie sich mit Wasserstoff verbinden und mit Sauerstoff Säuren liefern. Oder z. B. Tellur besitzt vollkommenen Metallglanz, ist jedoch ein sehr schlechter Leiter für Wärme und Elektricität und gehört in chemischer Beziehung entschieden zu den Nichtmetallen. Aus diesen Gründen sind Antimon, Arsen und Tellur in manchen Lehrbüchern den Metallen, in anderen den Nichtmetallen beigerechnet.

Hält man die Einteilung aller Elemente in diese zwei Hauptklassen ein, so stösst man insofern auf eine Schwierigkeit, als bei einer derselben, nämlich bei dem Kohlenstoff, die Beschreibung seiner bekannten Verbindungen einen Umfang im Lehrbuche in Anspruch nehmen würde, grösser als alle übrigen 67 Elemente zusammen erfordern. Um diesen, im Lehrbuche sehr störenden, Umstand zu vermeiden, behandelt man jetzt allgemein die Verbindungen des Kohlenstoffes gesondert. Den Teil der Chemie, der sich mit der Beschreibung von Kohlenstoffverbindungen beschäftigt, nennt man organische Chemie. Hiedurch kann das Gesamtgebiet der Chemie in zwei Hauptabschnitte zerlegt werden:

I. In die unorganische Chemie.

II. In die organische Chemie.

Die Kohlenstoffverbindungen mit dem Namen organische Chemie zu belegen, ist eigentlich nicht mehr gerechtfertigt. Diese Bezeichnung stammt aus einer Zeit, in der die Ansicht herrschte, dass in der lebenden Natur die Elemente ganz anderen Gesetzen gehorchen als in der toten. Noch 1827 definierte der bedeutendste Chemiker der damaligen Zeit, Berzelius, die organische Chemie als die „Chemie der Pflanzen-

und Tiersubstanzen, oder der Körper, die unter dem Einfluss der Lebenskraft gebildet werden.“ Aber schon im folgenden Jahre, 1828, gelang es Wöhler, den Harnstoff, den man zuvor nur als Produkt des tierischen Organismus kannte, und bei welchem die organische Natur zweifellos war, künstlich aus den Elementen selbst zusammenzusetzen. Seit dieser Zeit ist es gelungen, zahlreiche sogenannte organische Stoffe, welche früher nur als das Produkt der Lebenskraft der Tier- und Pflanzenwelt bekannt waren, künstlich herzustellen. Es ist somit nicht mehr gestattet, einen Unterschied zu machen in den chemischen Naturkräften, welche in der organischen oder in der unorganischen Natur herrschen. Der einer falschen Vorstellung Ausdruck gebende Name „organische Chemie“ sollte mithin eigentlich ganz vermieden und das Gebiet der Chemie eingeteilt werden in kohlenstoffreie Verbindungen und kohlenstoffhaltige. Langjährige Gewohnheit hat aber die kürzere Bezeichnung organische und unorganische Chemie so eingebürgert, dass dieselbe noch heute allgemein benützt wird.

Uebrigens lässt es sich nicht umgehen, auch in einem nur die unorganische Chemie behandelnden Lehrbuche den Kohlenstoff selbst und einige seiner einfachsten Verbindungen zu besprechen, da ja bekannte kohlenstoffhaltige Verbindungen, wie Marmor und Dolomit, die aus kohlensaurer Kalk- und Bittererde bestehen, ganz entschieden der unorganischen Natur angehören.

Bevor mit der Beschreibung der 68 bekannten Elemente und ihrer Verbindungen begonnen werden kann, ist es nötig, zuerst die Gesetze kennen zu lernen, nach welchen sich diese Elemente mit einander chemisch verbinden. Die Lehre dieser Gesetze nennt man Stöchiometrie, (abgeleitet von στοιχεῖον = Element und μετρέω = ich messe aus.)

Die Gesetze der Stöchiometrie behandeln:

I. Die Gewichtsverhältnisse aller Elemente.
II. Die Volumverhältnisse der gasförmigen Elemente.
III. Die Beziehungen der Gewichtsverhältnisse zu den Volumverhältnissen der gasförmigen Elemente.

I. Die Gesetze, die Gewichtsverhältnisse der Elemente betreffend.

Hier sind drei Gesetze zu erwähnen, die für alle Elemente

sowohl im festen, als im flüssigen, wie im gasförmigen Zustand gelten.

1) Das Gesetz von der Erhaltung der Quantität der Materie. Dasselbe besagt: das Gewicht einer Verbindung ist gleich der Summe der Gewichte ihrer Bestandteile. Bei einem chemischen Prozess findet weder Verlust noch Zunahme am Gewichte der Materie statt.

Es muss hienach, wenn man die bei Besprechung der chemischen Zersetzung schon erwähnten Fälle als Beispiele nimmt, das Gewicht von Quecksilberoxyd gleich sein der Summe der Gewichte des hieraus erhaltenen Quecksilbers und des gewonnenen Sauerstoffs; ferner die Summe der Gewichte von Jodkalium und Chlor muss gleich sein der Summe der Gewichte von Chlorkalium und Jod; ferner die Summe der Gewichte von Jodkalium und Chlorquecksilber muss gleich sein der Summe der Gewichte von Chlorkalium und Jodquecksilber; ferner das Gewicht des zersetzten Wassers muss gleich sein der Summe der Gewichte der hieraus erhaltenen Gase, Sauerstoff und Wasserstoff.

Verbrennt ein brennbarer Körper, wie Schwefel, Kohle, Weingeist, Petroleum u. s. w., so verschwindet er zwar unseren Blicken, weil durch Verbindung mit dem Sauerstoffgase der Luft gasförmige Verbrennungsprodukte entstehen, welche dem Auge nicht sichtbar sind. Am Gewichte der Materie ist aber deshalb doch nichts verloren gegangen. Verbrennt man z. B. 1 Gramm Schwefel, so verbindet sich dasselbe mit 1 Gramm Sauerstoff aus der Luft und bildet 2 Gramm eines gasförmigen Verbrennungsproduktes, schweflige Säure genannt, aus welchem wieder das ursprünglich vorhandene Quantum von 1 Gramm Schwefel gewonnen werden kann.

2) Das Gesetz der bestimmten Proportionen. Dieses beschäftigt sich mit dem bei den Kennzeichen einer chemischen Verbindung schon erwähnten Umstande, dass die Elemente sich gegenseitig nur in ganz bestimmten, durch Zahlen ausdrückbaren Gewichtsverhältnissen mit einander verbinden können. Dasselbe besagt: Die Elemente verbinden sich miteinander nicht in willkürlichen Mengen, sondern nur in ganz bestimmten Gewichtsverhältnissen, welche durch Zahlen ausdrückbar sind. Um diese Zahlen für alle Elemente aufstellen zu können, ist es nötig, ein Element als Masstab und Vergleichseinheit für alle zu wählen. Welches Element man hiezu bestimmt, ist zwar gleichgiltig; empfehlen wird es sich jedoch, nur ein häufig vorkommendes und leicht rein herzustellendes hiefür auszuwählen. Da von allen Elementen der leicht rein zu gewinnende Wasserstoff die kleinste Zahl im Verbindungsverhältnis aufweist, so wird derselbe als Masstab für die übrigen Elemente benützt und dessen Verbindungsverhältnis = 1 gesetzt.

Um z. B. die Verbindungszahl für das Element Chlor zu finden, verbindet man ein Gewichtsteil Wasserstoff mit so vielen Gewichtsteilen Chlor als gerade nötig sind, damit keine Spur weder von freiem Wasserstoff noch von freiem Chlor übrig bleibt. Der Versuch lehrt, dass man für je 1 Gramm Wasserstoff genau je 35,5 Gramm Chlor bedarf, damit dieser Bedingung genügt ist. Man nimmt also die Zahl 35,5 als Verbindungsgewicht für Chlor, bezogen auf die Einheit Wasserstoff. Ähnlich findet man, dass für je 1 Gramm Wasserstoff genau je 80 Gramm Brom notwendig sind, damit weder freier Wasserstoff noch freies Brom übrig bleibt; oder für je 1 Gramm Wasserstoff braucht man je 127 Gramm Jod, damit weder freier Wasserstoff noch freies Jod vorhanden ist. Man nennt also 80 das Verbindungsgewicht des Broms und 127 das des Jods.

Nun lassen sich aber sämtliche Metalle nicht mit dem gewählten Masstab, nämlich mit Wasserstoff, verbinden; deren Verbindungsgewichte sind deshalb direkt durch Wasserstoff nicht auffindbar. Hier muss nun ein indirekter Weg eingeschlagen werden, indem man die Metalle mit durch Wasserstoff bereits direkt gemessenen Elementen verbindet, also mit Chlor, Brom, Jod. Soll z. B. für das Metall Silber die Verbindungszahl gefunden werden, so stellt man die Frage in der Weise: Wie viel Gewichtsteile Silber sind nötig, um sich mit 35,5 Gewichtsteilen Chlor so zu verbinden, dass weder freies Silber noch freies Chlor übrig bleibt? Der Versuch lehrt, dass je 108 Gewichtsteile Silber sich mit je 35,5 Gewichtsteilen Chlor verbinden.

Ähnlich sind für 80 Gewichtsteile Brom oder für 127 Gewichtsteile Jod je 108 Gewichtsteile Silber zur Verbindung nötig. Es ist hiemit 108 die Verbindungszahl für Silber, bezogen auf die Einheit Wasserstoff. In analoger Weise findet man, dass für 35,5 Gewichtsteile Chlor 39 Gewichtsteile Kalium oder 23 Gewichtsteile Natrium zur Verbindung nötig sind, so dass 39 die Verbindungszahl für Kalium und 23 für Natrium repräsentiert. Diese Bestimmungsweise gibt jedoch nur in den Fällen sofort ein sicheres Resultat, in welchen nur je eine Verbindung des fraglichen Elements mit Wasserstoff, Chlor, Brom und Jod herstellbar ist.

Die in besagter Weise gefundenen Zahlen für die Ver-

bindungsverhältnisse der Elemente, in Bezug auf die Einheit Wasserstoff, nennt man die **Atomgewichte der Elemente** oder kurzweg **Atome**. So versteht man hiemit unter einem Atom

Wasserstoff	den Wert	. . .	1
Chlor	,, ,,	. . .	35,5
Brom	,, ,,	. . .	80
Jod	,, ,,	. . .	127
Silber	,, ,,	. . .	108
Kalium	,, ,,	. . .	39
Natrium	,, ,,	. . .	23

Es ergibt sich hieraus, dass z. B. 127 Gramm Jod sich mit 108 Gramm Silber zu 235 Gramm Jodsilber verbinden werden; oder 80 Gramm Brom mit 23 Gramm Natrium zu 103 Gramm Bromnatrium; oder 127 Gramm Jod mit 1 Gramm Wasserstoff zu 128 Gramm Jodwasserstoff; oder 39 Gramm Kalium mit 80 Gramm Brom zu 119 Gramm Bromkalium u. s. w.

Für diese Atomgewichte, auch Atome genannt, hat man abgekürzte Zeichen eingeführt, in der Weise, dass man hiezu die Anfangsbuchstaben der in griechischer oder lateinischer Sprache ausgedrückten Namen der Elemente benützt. So bedeutet z. B. das Zeichen

H	ein Atom	Wasserstoff	mit dem Werte . . .	1
J	,, ,,	Jod	,, ,, ,, . . .	127
K	,, ,,	Kalium	,, ,, ,, . . .	39

Beginnen mehrere Elemente mit gleichem Anfangsbuchstaben, so erhält das bekannteste derselben den einfachen Anfangsbuchstaben als Zeichen, während bei den übrigen noch ein zweiter, klein geschriebener Buchstabe angefügt wird. So ist z. B. C das Zeichen für Kohlenstoff, Cl für Chlor; N für Stickstoff, Na für Natrium; S für Schwefel, Se für Selen, Si für Silicium u. s. w.

Diesen Zeichen kommt zugleich sowohl eine **qualitative** als auch eine **quantitative** Bedeutung zu. Schreibt man z. B. H + Cl = H Cl, so sagt diese Schreibweise in qualitativer Beziehung, dass Wasserstoff und Chlor sich zu Chlorwasserstoff verbinden; in quantitativer, dass 1 Gewichtsteil Wasserstoff 35,5 Gewichtsteile Chlor zur Verbindung bedarf, und dass hiedurch 36,5 Gewichtsteile Chlorwasserstoff entstehen. Oder die Schreibweise Ag + Br = Ag Br sagt, dass 108 Gewichtsteile Silber sich mit 80 Gewichtsteilen Brom zu 188 Gewichtsteilen Bromsilber verbinden.

Die Kombination zweier oder mehrerer Zeichen nennt man

eine Formel; so geben z. B. die Zeichen Ag und Br die Formel Ag Br. Jeder chemische Prozess kann durch eine chemische Gleichung ausgedrückt werden z. B. K J + Cl = K Cl + J. Eine dem Zeichen oder der Formel vorgesetzte Zahl gilt nur bis zum nächsten Trennungszeichen, wie + oder —; so bedeutet z. B. (2 H + S = Schwefelwasserstoff,) dass 2 Atome Wasserstoff sich mit 1 Atom Schwefel verbinden; oder (2 H Cl + O = Wasser und Chlor) zeigt an, dass sich je 2 Atome von Wasserstoff und von Chlor mit nur einem Atom Sauerstoff chemisch umsetzen.

Bei jeder chemischen Gleichung muss die Summe der Bestandteile sowohl links als rechts vom Gleichheitszeichen völlig gleich sein; so muss z. B. Jodkalium + Chlor zusammen ebenso schwer wiegen, wie die hieraus erhaltenen Zersetzungsprodukte: Chlorkalium + Jod.

3) Das Gesetz der multiplen Proportionen. Die Mehrzahl der Elemente verbindet sich gegenseitig nicht nur in einem einzigen Verhältnis, wie nach dem zweiten Gesetz als allein möglich vorläufig angenommen wurde, sondern in mehreren Verhältnissen. Während zwischen Chlor und Wasserstoff nur eine einzige Verbindung herstellbar ist, sind dagegen z. B. zwischen Sauerstoff und Wasserstoff 2 Verbindungen, und zwischen Sauerstoff und Eisen sogar 4 bekannt. Aber auch bei dem Eingehen in diese Verbindungen findet keine Willkür in den Gewichtsverhältnissen der Elemente statt; nie werden sich beliebige Quantitäten der Elemente mit einander verbinden lassen, sondern stets streng bestimmte. So verbindet sich Sauerstoff mit Wasserstoff das einemal im Verhältnis von 1 Gewichtsteil Wasserstoff mit 8 Gewichtsteilen Sauerstoff, das anderemal von 1 Gewichtsteil Wasserstoff mit 16 Gewichtsteilen Sauerstoff. Oder Eisen verbindet sich mit Sauerstoff im Verhältnis

7 Gtl.	Eisen m.	2 Gtl.	Sauerst.,	od.	56	Eisen m.	16 Sauerst.
7 „	„ „	3 „	„	„	2×56	„ „	3×16 „
21 „	„ „	8 „	„	„	3×56	„ „	4×16 „
7 „	„ „	6 „	„	„	56	„ „	3×16 „

Der erste Blick auf diese Zahlen lässt sofort erkennen, dass hier äusserst einfache Verhältnisse, nämlich multiple Fälle vorliegen. Drückt man diese Verhältnisse durch die bei dem zweiten Gesetz erwähnten Zeichen und Atomgewichte aus, so erhält man ausser dem einfachsten Falle, je 1 Atom zu

je 1 Atom, noch kompliziertere Fälle, in welchen mehrere Atome desselben Elementes zusammentreffen werden.

Verbinden sich Elemente in mehreren Verhältnissen mit einander, so müssen dieselben einfache Multipla der Atomgewichte sein. So verbindet sich, wie erwähnt, 1 Gewichtsteil Wasserstoff sowohl mit 16 als auch mit 8 Gewichtsteilen Sauerstoff. Setzt man nun das Atomgewicht des Sauerstoffs, mit dem Zeichen O, zu 16, so lässt sich der erstere Fall ausdrücken durch die Formel HO und der letztere, indem man wie gebräuchlich, die multiple Zahl rechts unter das betreffende Zeichen setzt, durch H_2O. Da das Atomgewicht des Eisens, (mit dem Zeichen Fe), 56 ist, so lassen sich die erwähnten Verbindungen desselben mit Sauerstoff in der Reihe ausdrücken durch die Formeln FeO; Fe_2O_3; Fe_3O_4; FeO_3. Besonders in der unorganischen Chemie sind die multiplen Fälle durch höchst einfache Zahlen ausdrückbar, so dass nur sehr selten ein Multiplum grösser als 7 getroffen wird.

Nie werden sich jedoch Elemente unter gleichen Umständen zu verschiedenartigen Körpern verbinden, sondern nur unter wesentlich anders gelagerten Bedingungen; die entstandenen Verbindungen zeigen auch wesentlich verschiedene Eigenschaften. So verbindet sich z. B. der Kohlenstoff, (dessen Zeichen C und dessen Atomgewicht 12 ist,) mit dem Sauerstoff ($O = 16$) zu Verbindungen, ausdrückbar durch die Formeln CO und CO_2. Erstere Verbindung heisst Kohlenoxyd, letztere Kohlensäure. Beide Verbindungen können sich durch Verbrennen von Kohlenstoff durch den Sauerstoff der Luft bilden, aber nie unter gleichen Bedingungen. Die erstere entsteht, wenn Kohle, die letztere, wenn Sauerstoff der Luft im Überschuss vorhanden ist. Auch die Produkte sind hier wesentlich verschieden; Kohlenoxydgas ist brennbar, während Kohlensäuregas die brennenden Körper sofort zum Verlöschen bringt.

II. Die Gesetze, die Volumverhältnisse der gasförmigen Elemente betreffend.

Bevor diese Gesetze besprochen werden können, sind einige Bemerkungen in Betreff der Gase nötig.

Während Messen und Wägen der festen und flüssigen Körper einfache und selbstverständliche Operationen bilden,

ist dies bei den Gasen, der Diffusion wegen, nicht so der Fall. Die Gase können nur in völlig abgeschlossenen Räumen gemessen und gewogen werden. Um z. B. das Gewicht gleicher Volumina verschiedener Gase zu bestimmen, d. h. das spezifische Gewicht dieser Gase zu ermitteln, benützt man am besten einen geräumigen Glasballon, versehen mit Hahn. Der Ballon wird durch die Luftpumpe luftleer gemacht und bei geschlossenem Hahn gewogen. Hierauf füllt man den Ballon mit Wasserstoff und wägt ihn wieder; er ist jetzt schwerer als zuvor. Die Differenz ergibt das absolute Gewicht für das Volumen Wasserstoff, welches im Ballon enthalten war. Fasst z. B. der Ballon ganz genau 1 Liter, so wird er, mit Wasserstoff gefüllt, um 0,0896 Gramm schwerer wiegen, als der luftleere. Füllt man hierauf diesen Ballon mit verschiedenen Gasen, so wird man finden, dass

1	Liter	Sauerstoffgas	16 × 0,0896	Gramm
1	„	Stickstoffgas	14 × 0,0896	„
1	„	Chlorgas	35,5 × 0,0896	„ wiegen u. s. w.

Um das Volumen der Gase zu bestimmen, fängt man am einfachsten dieselben in Messröhren über Quecksilber oder, wenn sie in Wasser unlöslich sind, über Wasser auf.

Sowohl bei dem Wägen als auch bei dem Messen der Gase ist Rücksicht zu nehmen auf Temperatur und Druck, weil nur unter völlig gleichen Verhältnissen die Resultate vergleichbar sind. Da Null Grad und ein Druck = 760 mm Quecksilbersäule zu Grunde gelegt wird, so müssen die unter anderen Umständen erhaltenen Resultate korrigiert und auf besagte Temperatur und Normalbarometerstand umgerechnet werden.

Bei den chemischen Betrachtungen gelten als Gase alle Körper, die überhaupt verdampfbar sind, d. h. in den gasförmigen Aggregatzustand übergeführt werden können. So spricht man z. B. von Zinkdampf, Schwefeldampf, Phosphordampf, Wasserdampf u. s. w., obgleich dieselben bei gewöhnlicher Temperatur feste oder flüssige Körper bilden. Jedoch ist in diesen Fällen eine Temperatur nötig, welche den Siedepunkt des betreffenden Körpers um ein bedeutendes überschreitet. Bei entsprechend hoher Temperatur verhalten sich die Dämpfe wie ein gewöhnliches Gas. Gibt man z. B. in einen genau ein Liter fassenden Ballon, der mit einer feinen Spitze versehen ist, etwas Wasser und erwärmt denselben

anhaltend auf 150°, so verdampft der Überschuss des Wassers und verdrängt die Luft aus dem Ballon, so dass derselbe gefüllt bleibt mit 1 Liter Wasserdampf von 150°. Wiegt dieser mit Luft von 0° gefüllte Ballon x Gramm, so wiegt der luftleere Ballon, da das Gewicht von 1 Liter Luft von 0° 1,293 Gramm beträgt, x — 1,293 Gramm. Der mit Wasserdampf von 150° gefüllte Ballon wird nun wiegen (x — 1,293) + 0,555 Gramm. Da aber 1 Liter Luft von 150° nicht mehr 1,293, sondern nur noch 0,834 Gramm wiegt, so ist das spezifische Gewicht des Wasserdampfes, bezogen auf die Einheit Luft von gleicher Temperatur, $\frac{0,555}{0,834} = 0,62$. Oder bei Zugrundelegung der Einheit Wasserstoff, ergibt sich, da Wasserstoff 14½ mal leichter ist als die Luft, $0,62 \times 14,5 = 9$. In demselben Ballon kann nachher das Gewicht des Dampfes anderer Substanzen bestimmt werden. Betreff der Volumverhältnisse der vergasbaren Elemente gelten folgende Gesetze:

1) Die Elemente verbinden sich im gasförmigen Aggregatzustand gegenseitig nach höchst einfachen Volumverhältnissen. So verbindet sich z. B. 1 Liter Wasserstoffgas genau mit 1 Liter Chlorgas zu Chlorwasserstoff. Wendet man von einem dieser Gase ein grösseres Volumen an, als diesen Verhältnissen entspricht, so bleibt dieser Überschuss ausser Verbindung. So verbinden sich mit einander genau 1 Liter Wasserstoffgas mit je 1 Liter Brom- oder Joddampf zu Brom- und Jodwasserstoff; 1 Liter Sauerstoff mit 2 Liter Wasserstoff zu Wasser; 1 Liter Stickstoff mit 3 Liter Wasserstoff zu Ammoniak; 1 Liter Schwefeldampf mit 2 Liter Wasserstoff zu Schwefelwasserstoff; 1 Liter Antimondampf mit 3 Liter Chlor zu Chlorantimon; 2 Liter Stickstoff mit 5 Liter Sauerstoff zu Salpetersäure u. s. w.

Diese Volumverhältnisse sind meistens durch so einfache Zahlen ausdrückbar, dass selten eine grössere Zahl als 7 hiezu nötig ist.

2) Ist die entstandene Verbindung in dem gasförmigen Aggregatzustand bekannt, so nimmt das Volumen dieser Verbindung im Gaszustand einen Raum ein, doppelt so gross, wie die zum Vergleich gewählte Volumeinheit.

Legt man als Volumeinheit 1 Liter Wasserstoff zu Grunde, so ergeben sich folgende Verhältnisse:

(1) 1 Lit. Wasserstoff, verbunden mit 1 Lit. Chlor, gibt 2 Liter Chlorwasserstoff-Gas.

(2) 1 Lit. Wasserstoff, verbunden mit 1 Lit. Bromdampf, gibt 2 Liter Bromwasserstoffgas.

(3) 1 Lit. Wasserstoff, verbunden mit 1 Lit. Joddampf, gibt 2 Liter Jodwasserstoffgas.

(4) 2 Lit. Wasserstoff, verbunden mit 1 Lit. Sauerstoff, geben 2 Liter Wasserdampf.

(5) 2 Lit. Wasserstoff, verbunden mit 1 Lit. Schwefeldampf, geben 2 Liter Schwefelwasserstoffgas.

(6) 3 Lit. Wasserstoff, verbunden mit 1 Lit. Stickstoff, geben 2 Liter Ammoniakgas.

(7) 1 Lit. Antimondampf, verbunden mit 3 Liter Chlor, gibt 2 Liter Chlorantimondampf.

(8) 2 Lit. Stickstoff, verbunden mit 5 Lit. Sauerstoff, geben 2 Liter Salpetersäuredampf.

Aus diesen Beispielen ist ersichtlich, dass die gewonnene Verbindung im gasförmigen Zustand stets einen Raum einnimmt, doppelt so gross, wie die gewählte Volumeneinheit, unabhängig von der Anzahl der Volumina vor der Verbindung. Während in den drei ersten Beispielen keine Kontraktion stattfindet, ist dies in den folgenden der Fall:

in	(4) und (5)	von	3	Vol.	vor	auf	2	Vol.	nach dem Versuch.
,,	(6) und (7)	,,	4	,,	,,	,,	2	,,	,, ,, ,,
,,	(8)	,,	7	,,	,,	,,	2	,,	,, ,, ,,

Um ein Missverständnis zu vermeiden, soll in dem Beispiele (1) der Fall betrachtet werden: es seien vor der Verbindung 1000 Liter Wasserstoff und 1000 Liter Chlor gegeben. Entstehen hieraus 2 Liter oder 2000 Liter Chlorwasserstoffgas? Selbstverständlich 2000 Liter; denn in diesem Falle war die gewählte Volumeinheit nicht 1 Liter, sondern 1000 Liter = 1 Kubikmeter. Dass aber 1 Kubikmeter Wasserstoff und 1 Kubikmeter Chlor 2 Kubikmeter Chlorwasserstoffgas geben müssen, ist sofort verständlich.

III. Die Gesetze, die Beziehungen der Gewichtsverhältnisse zu den Volumverhältnissen der gasförmigen Elemente betreffend.

Der Umstand, dass im gasförmigen Aggregatzustand die Elemente sowohl dem Gewicht als auch dem Volumen nach den erwähnten einfachen Gesetzen gehorchen, legt den Ge-

danken nahe, dass bei allen vergasbaren Elementen eine äusserst einfache Beziehung zwischen Gewicht und Volumen stattfinden muss. Und zwar gilt die Regel:

Bei den vergasbaren Elementen ist (mit 4 einfachen Ausnahmen) *das Volumgewicht des Gases oder Dampfes gleich dem Atomgewichte des betreffenden Elementes*, wenn beide Bestimmungen auf die gleiche Einheit (Wasserstoff) bezogen werden.

Das Volumgewicht eines Gases oder Dampfes nennt man auch spezifisches Gewicht oder Dichte. Wählt man als Einheit den Wasserstoff, so ergibt der Versuch, dass z. B.

1 Lit.	Chlor	35,5mal	schwerer wiegt,	als	1 Lit.	Wasserst.
1 ,,	Bromdampf	80 ,,	,, ,,	,,	1 ,,	,,
1 ,,	Joddampf	127 ,,	,, ,,	,,	1 ,,	,,
1 ,,	Sauerstoff	16 ,,	,, ,,	,,	1 ,,	,,
1 ,,	Schwefeldampf	32 ,,	,, ,,	,,	1 ,,	,,
1 ,,	Stickstoff	14 ,,	,, ,,	,,	1 ,,	,,

Es ist also das Volumgewicht = spezifisches Gewicht = Dichte des Chlors 35,5; des Bromdampfes 80; des Joddampfes 127; des Sauerstoffs 16; des Schwefeldampfes 32 und des Stickstoffs 14. Diese Zahlen sind aber auch zugleich die Atomgewichte der betreffenden Elemente, gleichfalls bezogen auf die Einheit Wasserstoff.

Was die erwähnten 4 Ausnahmen betrifft, so besitzen Phosphor- und Arsen-Dampf ein doppelt so grosses und Quecksilber- und Kadmium-Dampf ein halb so grosses Volumgewicht als der Regel entspricht. Da dem Phosphor 31 und dem Arsen 75 als Atomgewicht zukommt, so müsste, wenn keine Ausnahme vorhanden wäre, 1 Liter Phosphordampf 31mal und 1 Liter Arsendampf 75 mal schwerer wiegen, wie 1 Liter Wasserstoff. Der Versuch zeigt aber, dass 1 Liter Phosphordampf 62 mal und 1 Liter Arsendampf 150 mal schwerer wiegen, wie 1 Liter Wasserstoff. Der Dampf dieser beiden Elemente besitzt also die doppelte Dichte, als der Regel entspricht. Im Gegensatz hiezu wiegt 1 Liter Quecksilberdampf 100 mal und 1 Liter Kadmiumdampf 56 mal schwerer, als 1 Liter Wasserstoff, während die Atomgewichte für Quecksilber und Kadmium 200 resp. 112 sind. Der Dampf dieser beiden Elemente besitzt somit nur die Hälfte der normalen Dichte.

Unter Berücksichtigung dieser 4 einfachen Ausnahmsfälle

ist mithin das Volumgewicht (= spezifisches Gewicht = Dichte) für alle Elemente im gasförmigen Aggregatzustand sofort bekannt, wenn deren Atomgewichte gegeben sind.

Aber auch für alle vergasbaren Verbindungen lässt sich somit das Volumgewicht berechnen, sobald die Formeln derselben bekannt sind.

So soll z. B. das Volumgewicht der durch die Formel $H\,Cl$ ausdrückbaren Verbindung Chlorwasserstoffgas berechnet werden. Da 1 Vol. Wasserstoff gleich 1 Atom $H = 1$ und 1 Vol. Chlor gleich 1 Atom $Cl = 35{,}5$ ist, und weil hieraus 2 Vol. Chlorwasserstoffgas entstehen, so wiegen 2 Vol. Chlorwasserstoffgas $1 + 35{,}5 = 36{,}5$; d. h. 2 Vol. Chlorwasserstoffgas wiegen 36,5 mal schwerer, als 1 Vol. Wasserstoff. Deshalb wiegt 1 Vol. Chlorwasserstoffgas $\frac{36{,}5}{2} = 18{,}25$mal schwerer als 1 Vol. Wasserstoff. Es ist somit das Volumgewicht (= spezifisches Gewicht = Dichte) des Chlorwasserstoffgases 18,25, bezogen auf die Einheit Wasserstoff. Ähnlich berechnet sich das Volumgewicht

für 2 Vol.	$H\,Br$	zu $1 + 80 = 81$;	also für 1 Vol.	$H\,Br$	$\frac{81}{2} = 40{,}5$		
„ 2 „	$H\,J$	„ $1 + 127 = 128$;	„ „ 1 „	$H\,J$	$\frac{128}{2} = 64$		
„ 2 „	H_2O (Dampf)	„ $2 + 16 = 18$;	„ „ 1 „	H_2O	$\frac{18}{2} = 9$		
„ 2 „	H_2S	„ $2 + 32 = 34$;	„ „ 1 „	H_2S	$\frac{34}{2} = 17$		
„ 2 „	H_3N	„ $3 + 14 = 17$;	„ „ 1 „	H_3N	$\frac{17}{2} = 8{,}5$		

Auch für Verbindungen, in welchen eines der zu den Ausnahmen zählenden Elemente vorkommt, lässt sich mit Leichtigkeit das Volumgewicht berechnen. So verbinden sich 3 Atome Wasserstoff mit 1 Atom Phosphor zu 2 Vol. Phosphorwasserstoffgas. Hier treffen zusammen: 3 Atome = 3 Vol. Wasserstoff $= H_3 = 3$ und 1 Atom = $\frac{1}{2}$ Vol. Phosphordampf $= P = 31$. Es wiegen also 2 Vol. der Verbindung H_3P: $3 + 31 = 34$ mal, also 1 Vol. $\frac{34}{2} = 17$ mal schwerer, als 1 Vol. Wasserstoff. Es ist somit 17 das Volumgewicht des Phosphorwasserstoffgases. Oder 2 Atome Chlor = 2 Vol.

Chlor = Cl_2 = 71 verbinden sich mit 1 Atome = 2 Vol. Quecksilberdampf = Hg = 200 zu 2 Vol. Quecksilberchloridgas; es wiegen also 2 Vol. $HgCl_2$ 271 mal und 1 Vol. $HgCl_2$ $\frac{271}{2}$ = 135,5 mal schwerer, als 1 Vol. Wasserstoff.

Bei allen diesen Berechnungen wurden die Volumgewichte der gasförmigen Elemente und Verbindungen bezogen auf die Einheit Wasserstoff. Will man aber als Einheit die atmosphärische Luft wählen, so müssen alle diese Zahlen durch 14,5 dividiert werden, da die Luft $14^1/_2$ mal schwerer ist als der Wasserstoff. So ist z. B. H Cl 18,25 mal schwerer als Wasserstoff oder $\frac{18,25}{14,5} = 1,25$ mal schwerer als die atmosphärische Luft.

Die Formel einer gasförmigen Verbindung drückt somit nach den bereits erwähnten Gesetzen aus:

1) Namen und Zahl der Elemente, die sich an der Verbindung beteiligen.

2) Die Gewichtsverhältnisse, in denen die Elemente verbunden sind.

3) Die Volumverhältnisse, nach welchen diese Elemente sich verbunden haben.

4) Das Verhältnis der Volumina vor und nach der Verbindung.

5) Das Volumgewicht (also das spezifische Gewicht oder die Dichte) der Verbindung.

So sagt z. B. die Formel H_3N für die gasförmige Verbindung Ammoniak:

ad 1), dass 2 Elemente, nämlich Stickstoff und Wasserstoff sich an der Verbindung beteiligen.

ad 2), dass 3 Gewichtsteile Wasserstoff sich mit 14 Gewichtsteilen Stickstoff verbunden haben.

ad 3), dass 3 Vol. Wasserstoff sich mit 1 Vol. Stickstoff verbinden.

ad 4), dass diese 4 Vol. vor der Verbindung nur 2 Vol. Ammoniakgas nach der Verbindung liefern.

ad 5), dass 1 Vol. Ammoniak $\frac{17}{2} = 8,5$ mal schwerer ist, als 1 Vol. Wasserstoff, oder $\frac{8,5}{14,5} = 0,58$ mal schwerer als 1 Vol. at. Luft.

Wie aus dem bis jetzt Erwähnten hervorgeht, bildet eine Hauptaufgabe der Stöchiometrie die Bestimmung der Atomgewichte aller Elemente in relativer Weise durch den Massstab Wasserstoff. Es muss hier zunächst der Begriff: Atom noch näher, als bis jetzt geschehen, bestimmt werden. Das Wort ist gebildet aus dem ἀ privativum und τέμνω, ich schneide, ich spalte. Es bedeutet sonach etwas unzerlegbares, nicht weiter mehr teilbares.

In Gedanken kann man sich jeden Körper als unendlich teilbar vorstellen; das kleinste Stück Schwefel z. B., das überhaupt noch denkbar ist, bleibt jedoch Schwefel mit allen seinen Eigenschaften und besitzt eine Masse und ein Gewicht, immer noch grösser als Null.

Was nun das absolute Gewicht des kleinsten, noch denkbaren Teiles der Elemente, z. B. von Schwefel oder Wasserstoff ist, das erforschen zu wollen, wäre jetzt eine völlig unnütze Aufgabe. Wir haben hier nur relativ deren Grösse zu bestimmen, indem wir nämlich den Wasserstoff zum Masstab für die übrigen wählen. Setzen wir also die Grösse des Atoms H = 1, die des Atoms Cl = 35,5 und die des Atoms J = 127, so bedeutet das: es gehen in Verbindungen ein 35,5 mal grössere Massen von Chlor und 127 mal grössere von Jod als von Wasserstoff.

Was nun 1 Atom Wasserstoff, in absolutem Gewicht ausgedrückt, wiegt, das bleibt für alle relativen Betrachtungen zunächst völlig gleichgiltig. Die Bezeichnung Atom, welche etwas unzerlegbares ausdrückt, kann ausschliesslich für Elemente und nicht für chemische Verbindungen gebraucht werden, da ja letztere zerlegbar sind. Das kleinste, denkbare Teilchen einer Verbindung muss noch in seine Elemente chemisch gespalten werden können. Für die kleinstdenkbaren Teile der Verbindungen ist der Ausdruck: Molekül gebräuchlich (von moles, die Masse, sich ableitend). Ein Molekül ist also immer eine Gruppe von Atomen, wie z. B. H Cl aus den 2 Atomen H und Cl besteht. Die Moleküle sind somit Verbindungen von 2 oder mehreren Atomen. In den Molekülen können verschiedenartige oder gleichartige Elemente verbunden sein; so bestehen z. B. die Moleküle H Cl, K J aus ungleichartigen, dagegen die Moleküle S_2, H_2, Cl_2 aus gleichartigen Elementen.

Die Atome sind die kleinsten Mengen der Elemente, die

in die Zusammensetzung der Moleküle eingehen können; die Moleküle dagegen sind die physikalisch-kleinsten Teilchen der Körper überhaupt. Was wir mit den Sinnen wahrnehmen, das sind nicht einzelne Moleküle, sondern Gruppen von Molekülen. Die Atome können wir nie im freien Zustand wahrnehmen; sie treten nur im Augenblicke der chemischen Reaktion frei auf und verbinden sich sofort zu Molekülen. Nimmt man als Beispiel die Zersetzung der Moleküle Jodkalium und Chlorquecksilber durch wechselseitige Substitution zu Chlorkalium und Jodquecksilber nach der Gleichung $2\,K\,J + Hg\,Cl_2 = 2\,K\,Cl + Hg\,J_2$, so ersieht man, dass im Zersetzungsmoment die beiden ersteren Moleküle zerfallen mussten in ihre Atome K, J, Hg und Cl. Erst diese frei gewordenen Atome konnten sich nun gruppieren zu den neuen Molekülen K Cl und $Hg\,J_2$.

Den Moment des Freiwerdens der Atome nennt man den status nascendi. In diesem Zustande wirken die Elemente weit kräftiger als im molekularen, da ja die Moleküle zuerst durch chemische Kräfte in ihre Atome gespalten werden müssen, um chemisch auf einander einwirken zu können, eine Arbeitsverrichtung, die im ersteren Falle erspart bleibt. So kann z. B. Wasserstoff im status nascendi Wirkungen ausüben, zu welchen der im molekularen Zustand sich befindende Wasserstoff zu schwach ist; wie z. B. die Umwandlung von $S\,O_2$ in $H_2\,S$ und $H_2\,O$. Leitet man in eine Lösung von $S\,O_2$ in Wasser freien, also molekularen Wasserstoff, so wirkt dieser Wasserstoff nicht chemisch ein; gibt man dagegen das Material zur Entwicklung von Wasserstoff, nämlich Zink und Chlorwasserstoff, zur Lösung von $S\,O_2$, so tritt sofort der Geruch von $H_2\,S$ auf, indem nun der im Atomzustand auftretende Wasserstoff sich sowohl mit dem Schwefel als auch mit dem Sauerstoff von $S\,O_2$ zu verbinden im stande ist.

Die **Grösse der Moleküle** lässt sich nur bei den ohne Zersetzung vergasbaren Verbindungen mit Sicherheit bestimmen. Es lehrt nämlich die Physik, dass alle Gase und Dämpfe, so lange sie als wahre Gase sich verhalten, den gleichen Ausdehnungskoeffizienten besitzen und durch Druck sich gleichmässig zusammenziehen, d. h. dem Mariottschen Gesetze folgen. Es werden somit alle wahren Gase durch Temperatur- und Druckveränderungen gleichmässig

alteriert, d. h. sie besitzen die gleiche Elasticität. Wenn sich z. B. zwei gleiche Gummischnüre von gleicher Länge durch gleiche Zugbelastung gleichmässig ausdehnen und nach Wegnahme der Belastung sich wieder gleichmässig zusammenziehen, so erklärt man dies natürlich in der Weise, dass man annimmt, in gleicher Länge dieser zwei Gummischnüre sei eine gleiche Anzahl von gleich grossen Gummiteilchen, also von Gummimolekülen, vorhanden. Auch bei den Gasen erklärt sich ähnlich der Umstand, dass alle Gase durch Druck und Temperatur gleichmässig alteriert werden, dadurch am einfachsten, dass man annimmt, bei gleichen Druck- und Temperaturverhältnissen sei in gleichem Volumen aller Gase eine gleiche Anzahl dem Volumen nach gleichgrosser Moleküle (jedoch von verschiedenem spezifischem Gewicht) vorhanden. Die Gewichte der Moleküle gasförmiger Elemente und Verbindungen sind somit proportional ihrer Dichte, d. h. dem spezifischen Gewicht.

Setzt man als Masstab den Wasserstoff, so nimmt, da das Molekül aus mindestens 2 Atomen bestehen muss, ein Molekül Wasserstoff den Raum ein von mindestens 2 Atomen = 2 Vol. H, und ebendenselben die Moleküle der gasförmigen Elemente wie Cl, Br, J, O, S. Aber auch die gasförmigen Verbindungen wie H Cl, H Br, H J, H_2 O, H_3 N u. s. w. nehmen, gemäss dem bei den Gesetzen der Stöchiometrie unter II, 2) Angeführten, gleichfalls einen Raum ein wie 2 Atome = 2 Vol. H.

Da aber die Molekulargewichte der gasförmigen Körper proportional sind den spezifischen Gewichten derselben, so ist

von	H,	dessen spez. Gewicht	1	ist, das Molekulargewicht	2
„	Cl,	„ „	„ 35,5	„ „ „	„ 71
„	Br, (Dampf)	„ „	„ 80	„ „ „	„ 160
„	J,	„ „ „ „	„ 127	„ „ „	„ 254
„	O,	„ „	„ 16	„ „ „	„ 32
„	S,	„ „ „ „	„ 32	„ „ „	„ 64
„	N,	„ „	„ 14	„ „ „	„ 28
„	H Cl,	„ „	„ 18,25	„ „ „	„ 36,5
„	H Br,	„ „	„ 40,5	„ „ „	„ 81
„	H J,	„ „	„ 64	„ „ „	„ 128
„	H_2 O,	„ „	„ 9	„ „ „	„ 18
„	H_3 N,	„ „	„ 8,5	„ „ „	„ 17

Die relative Grösse der Molekulargewichte der vergasbaren Elemente und Verbindungen wird somit in der Weise bestimmt, dass man die Volumgewichte (die spezifischen Gewichte) derselben, bezogen auf die Einheit H, mit der Zahl 2 multipliziert.

Für solche Verbindungen, die sich in der Hitze zersetzen oder überhaupt nicht vergasen lassen, bleibt natürlich diese Bestimmungsmethode ausgeschlossen. Für diese sind nur Analogien mit vergasbaren anwendbar.

So deuten z. B. die Bezeichnungen Essigsäure und essigsaures Kalium eine nahe Beziehung dieser beiden Verbindungen an. Die erstere ist ohne Zersetzung vergasbar, die letztere dagegen nicht. Da der Dampf der Essigsäure 30 mal schwerer wiegt als H, so ist das Molekulargewicht $2 \times 30 = 60$, ausdrückbar durch die Formel $C_2 H_4 O_2$. Diese Formel darf nicht verkleinert werden, da sie genau dem Molekulargewicht entspricht; nämlich $C_2 = 24$, plus $H_4 = 4$, plus $O_2 = 32$ gibt 60. Die halb so grosse Formel $C H_2 O$ würde mit dem aus dem spezifischen Gewicht des Essigsäuredampfes ermittelten Molekulargewicht nicht stimmen; denn $C = 12$, plus $H_2 = 2$, plus $O = 16$ gibt erst 30 und nicht 60. Da ohne Zweifel der Essigsäure das Molekulargewicht 60 mit der Formel $C_2 H_4 O_2$ zukommt, so muss auch das essigsaure Kalium, welches durch Substitution eines Atomes H durch das Atom K aus der Essigsäure entsteht, ausdrückbar sein durch die Formel $C_2 H_3 K O_2$ und muss das Molekulargewicht $24 + 3 + 39 + 32 = 128$ besitzen und kann nicht etwa n mal so gross sein.

Für viele Verbindungen fehlen gut brauchbare Analogien. Die kleinstmögliche Formel wird dann gewählt, z. B. für Milchzucker $C_{12} H_{22} O_{11}$.

Nach dieser Besprechung der Bestimmung der Molekulargewichtsgrösse kann auf **die Bestimmung der relativen Atomgrösse der Elemente,** (gleichfalls bezogen auf die Einheit H,) eingegangen werden.

Hier sind drei Hilfsmittel zu erwähnen:

1) Die Bestimmung der Atomgewichtsgrösse der Elemente aus der Dichte und der Molekularzusammensetzung der gasförmigen Verbindungen.

2) Aus der Wärmekapacität.

3) Aus der Analogie isomorpher chemischer Verbindungen.

Diese drei Methoden sind jedoch keineswegs für sämtliche Elemente anwendbar; bei den meisten sind bloss zwei oder nur eine derselben benützbar. Bei dieser Bestimmung der Grösse des Atomes der Elemente handelt es sich keineswegs darum, etwa die Dezimalstellen in den Zahlwerten der Atome festzustellen, ob z. B. das Atomgewicht des Chlors zu 35,5 oder zu 35,4 oder zu 35,6 zu setzen ist, oder ob das Atom des Jods zu 127 oder zu 126,5 oder zu 127,5 angenommen werden soll. Wie diese Verhältnisse (auf Dezimalen genau) bestimmt werden können, ist schon bei den Gesetzen der Stöchiometrie in Bezug auf die Gewichtsverhältnisse der Elemente erwähnt worden. Es würde nicht der geringste Zweifel über die Atomgewichtsgrösse der Elemente bestehen, wenn alle miteinander sich nur im Verhältnis von je 1 Atom zu je 1 Atom verbinden würden. Bei Chlor z. B. ist gar kein Zweifel, dass 35,5 die richtige Atomgewichtsgrösse repräsentiert, da Chlor sich mit Wasserstoff nur in einem Verhältnis, nämlich 35,5 Gewichtsteile Chlor mit je 1 Gewichtsteil Wasserstoff, verbindet.

Nun verbinden sich aber die meisten Elemente nach multiplen Proportionen. So verbinden sich Wasserstoff und Sauerstoff im Verhältnis $H\,O$ und $H_2\,O$; im ersteren Falle treffen auf 1 Gewichtsteil Wasserstoff 16 und im letzteren 8 Gewichtsteile Sauerstoff. Oder Kupfer und Chlor verbinden sich zu $Cu\,Cl$ und $Cu\,Cl_2$; im ersteren Falle treffen auf 35,5 Gewichtsteile Chlor 63,4 und im letzteren 31,7 Gewichtsteile Kupfer. Ist nun 16 oder 8 für Sauerstoff; 63,4 oder 31,7 für Kupfer als das wahre Atomgewicht zu setzen? Dieser Zweifel soll durch die 3 erwähnten Methoden beseitigt werden.

1) Die Bestimmung der Atomgewichtsgrösse aus der Dichte und der Molekularzusammensetzung gasförmiger Verbindungen.

Da kein Molekül einer Verbindung Bruchteile von Atomen enthalten kann, indem ja Atom etwas Unteilbares bedeutet, so muss in jedem Molekül mindestens ein ganzes Atom enthalten sein; häufig werden auch ganze Vielfache dieser Atome sich darin befinden. Das Atomgewicht ist dann die geringste Quantität eines Elementes, die in einem Molekül der Verbindungen desselben vorkommt.

Der so ermittelte Wert kann wohl zu gross, aber nie zu klein ausfallen.

Da sich nur das Molekulargewicht der vergasbaren Verbindungen mit aller Sicherheit bestimmen lässt, indem man die Dichte, auf die Einheit Wasserstoff bezogen, mit 2 multipliziert, so handelt es sich darum, das Molekulargewicht und die Zusammensetzung möglichst vieler gasförmiger Verbindungen des zu bestimmenden Elementes zu erforschen. Man bestimmt also zunächst die Dichte, d. h. das spezifische Gewicht derselben, bezogen auf die Einheit Wasserstoff, und erhält durch Multiplikation mit 2 das Molekulargewicht und untersucht nun die Zusammensetzung der Moleküle. Die kleinste Menge, die man von dem fraglichen Element in diesen Molekülen findet, bildet dann dessen Atomgewicht.

So soll z. B. das Atomgewicht des Kohlenstoffs bestimmt werden. Die nach multiplen Verhältnissen gebildeten Verbindungen desselben lassen in Zweifel, ob 3, ob 6, ob 12, ob 24 u. s. w. das Atomgewicht des Kohlenstoffs ist. Um diesen Zweifel zu lösen, muss nun eine Anzahl von gasförmigen Verbindungen, welche der Kohlenstoff mit anderen Elementen eingeht, erforscht werden.

I Namen und Formeln der gasförmigen Verbindungen.	II Spezifisch. Gewicht derselben, bezogen auf die Einheit H	III Molekulargewichte derselben, erhalten durch Multiplizieren des sp. G. mit 2.	IV In diesen Molekulargewichten ist C enthalten:	V In diesen Molekulargewichten sind an anderen Bestandteilen enthalten:
Sumpfgas $C H_4$	8	16	12 Gew.-T.	4 Gew.-T. Wasserstoff.
Äthylengas $C_2 H_4$	14 ~~28~~	28 ~~14~~	24 „	4 „ „
Benzoldampf $C_6 H_6$	39	78	72 „	6 „ „
Chlorkohlenstoffdampf $C Cl_4$	76	152	12 „	142 „ Chlor.
Cyangas $C_2 N_2$	26	52	24 „	28 „ Stickstoff.
Kohlenoxyd $C O$	14	28	12 „	16 „ Sauerstoff.
Kohlensäure $C O_2$	22	44	12 „	32 „ „
Schwefelkohlenstoffdampf $C S_2$	38	76	12 „	64 „ Schwefel.
Chlorkohlenoxyd $C O Cl_2$	49,5	99	12 „	{ 16 „ Sauerstoff. 71 „ Chlor.
Chlormethyl $C H_3 Cl$	25,25	50,5	12 „	{ 35,5 „ Chlor. 3 „ Wasserstoff.
Ätherdampf $C_4 H_{10} O$	37	74	48 „	{ 10 „ Wasserstoff. 16 „ Sauerstoff.
Essigsäuredampf $C_2 H_4 O_2$	30	60	24 „	{ 4 „ Wasserstoff. 32 „ Sauerstoff.

Diese Beispiele könnten für Kohlenstoff fast in das Unendliche vermehrt werden.

Ein Blick auf die Kohlenstoffmengen in Rubrik IV zeigt, dass die kleinste in diesen Molekülen vorkommende Kohlenstoffmenge 12 ist, während die übrigen Zahlen einfache Multipla von 12 bilden. Da in den zahllosen vergasbaren Verbindungen des Kohlenstoffs keine kleinere Menge als 12 für Kohlenstoff in irgend einem dieser Moleküle gefunden worden ist, so muss 12 als das Atomgewicht für Kohlenstoff gewählt werden. Bei der grossen Anzahl dieser bekannten Verbindungen ist die Wahrscheinlichkeit für die Richtigkeit des Atomgewichtes $C = 12$ eine so grosse, dass sie an Sicherheit grenzt. Diese Bestimmungsmethode hat somit einen eminenten Wert für alle Elemente, welche zahlreiche gasförmige Verbindungen eingehen. Hieher zählen besonders H, C, N, O, S, Cl, Br, J. Einen geringeren Wert hat diese Methode für solche Elemente, von welchen nur wenige gasförmige Verbindungen bekannt sind, wie für Fl, Si, P, As. Da besonders viele Metalle gar keine gasförmigen Verbindungen liefern, so ist für alle diese die hier erwähnte Bestimmungsmethode ausgeschlossen. Für solche ist um so wichtiger

2) Die Bestimmung des Atomgewichtes aus der Wärmekapacität.

Bereits im Jahre 1819 wurde für mehrere Elemente nachgewiesen, dass das Produkt von spezifischer Wärme und Atomgewicht bei denselben eine gleiche Zahl liefert, dass also die Atome der Elemente gleiche Kapazität für die Wärme besitzen.

Zur Messung der Wärmekapacität nimmt die Physik bekanntlich diejenige Wärmemenge als Einheit an, welche 1 Gewichtsteil Wasser von Null^0 auf 1^0 C. erwärmt; die Wärmekapacitäten, in solchen Wärmeeinheiten ausgedrückt, heissen die spezifischen Wärmen der Körper. Gibt man z. B. die spezifische Wärme des Quecksilbers zu 0,032 an, so heisst das: in 1 Gewichtsteil Quecksilber von n^0 ist nur etwa der 30te Teil der Wärmemenge vorhanden, welche 1 Gewichtsteil Wasser von n^0 enthält.

Die spezifische Wärme der starren Körper wächst im allgemeinen bei steigender Temperatur, besonders wenn Erweichung statt hat; bei hinreichend niedrigen Temperaturen

nähert sie sich einer konstanten Zahl, die auch bei weiterer Erniedrigung der Temperatur sich nicht mehr erheblich verändert.

Für Eisen ist z. B. die spezifische Wärme bei 100° = 0,109; bei 200° = 0,115; bei 300° = 0,121; bei 350° = 0,125. Nimmt man hieraus als Mittel 0,113, so ist dasselbe natürlich nur approximativ richtig. Für andere Elemente zeigen sich noch weit grössere Unterschiede als für Eisen, so besonders bei Kohlenstoff, dessen spezifische Wärme bei 85° zu 0,17; bei 206° zu 0,27 und bei 985° zu 0,46 gefunden wurde. Hier lässt sich also mit Sicherheit gar keine Zahl als die spezifische Wärme des Kohlenstoffs angeben. Solche Unsicherheiten zeigen noch Bor und Silicium und teilweise Phosphor und Schwefel.

Bei den metallischen Elementen ist grössere Sicherheit in der Bestimmung der spezifischen Wärme möglich. Das Produkt der spezifischen Wärme und der Atomgewichtszahl wurde bei den Elementen, die hier nicht schon als Ausnahmen angeführt worden sind, als zwischen 5,9 bis 6,8 liegend gefunden, — (nur bei Aluminium zu 5,5 und bei Chrom zu 5,2).

Das Atomgewicht eines Elementes erhält man somit, indem man die Grenzzahlen 5,9 bis 6,8 durch die spezifische Wärme des betreffenden Elementes dividiert, als innerhalb der gefundenen Quotienten liegend.

Soll z. B. für Kupfer, bei welchem die Atomgrösse 31,7 oder 63,4 oder n $\times$ 31,7 sein kann, das Atomgewicht bestimmt werden, so dividiert man die Grenzzahlen durch die spezifische Wärme des Kupfers, welche zu 0,095 im Mittel gefunden wurde; also $\frac{5,9}{0,095} = 60,3$ und $\frac{6,8}{0,095} = 71,5$. Das Atomgewicht des Kupfers muss sonach zwischen beiden Quotienten liegen. Dieser Bedingung entspricht von den für Kupfer möglichen Atomzahlen nur die eine: 63,4. Dieselbe ist somit das Atomgewicht des Kupfers. Ferner für Eisen sind die möglichen Werte des Atoms 28; 56 oder n $\times$ 28 und die spezifische Wärme ist im Durchschnitt 0,113. Man hat also als Grenzwerte des Atoms $\frac{5,9}{0,113} = 52,2$ und $\frac{6,8}{0,113} = 60,1$. Von den als Atomgewicht des Eisens möglichen Zahlen liegt allein 56 zwischen diesen Quotienten und ist somit das wahre Atom-

gewicht des Eisens. Ferner für Quecksilber sind die möglichen Atomgewichtszahlen 100, 200 oder n $\times$ 100 und die spezifische Wärme ist im Mittel 0,032. Die Grenzwerte sind also $\frac{5,9}{0,032} = 184$ und $\frac{6,8}{0,032} = 212$. Es ist somit von den möglichen Zahlen 200 als das Atomgewicht des Quecksilbers zu nehmen.

3) Bestimmung des Atomgewichtes aus der Analogie isomorpher chemischer Verbindungen.

Unter isomorphen (von ἴσος gleich und μορφή Gestalt) Verbindungen versteht man solche, deren Substanzen in der Art mit gleichen Krystallbildungsvermögen ausgestattet sind, dass sie in gleicher Weise, eine an Stelle einer anderen mit gleichem Erfolge, zu der Bildung eines Krystalles beitragen können. Die Moleküle isomorpher chemischer Verbindungen haben einen völlig analogen chemischen Bau in der Art, dass sie eine gleiche Anzahl von Atomen besitzen. Dieser Bedingung entsprechen z. B. die beiden Verbindungen PtK_2Cl_6 und SnK_2Cl_6. Die gelben Oktaeder der ersteren Verbindung vergrössern sich in einer Lösung der letzteren ganz regelmässig; der gefärbte Krystall der ersteren ist durch die weisse Ueberwachsung mit der letzteren hindurch deutlich erkennbar.

In isomorphen Verbindungen erwähnter Art ersetzen sich die Elemente gegenseitig im Verhältnis ihrer Atomgewichte. Ist also in dem erwähnten Beispiele das Atomgewicht des Platins aus der Wärmekapacität zu 194,8 schon bestimmt worden, so bildet die Menge des Zinns, welche in SnK_2Cl_6 die 194,8 Gewichtsteile Platin des PtK_2Cl_6 ersetzt, das Atomgewicht desselben. Der Versuch lehrt, dass 194,8 Gewichtsteile Platin durch 117,9 Gewichtsteile Zinn ersetzt werden. Die letztere Zahl ist somit das Atomgewicht des Zinns.

Die Bestimmungsweise der Atomgewichtsgrösse durch den chemischen Isomorphismus leidet öfters an Unsicherheit und hat somit nur eine untergeordnete Bedeutung.

Gelangt man nach zwei oder gar nach drei dieser auf ganz verschiedenen Prinzipien beruhenden Methoden zu ein und demselben Wert für die Grösse des Atomgewichtes eines Elementes, so ist eine grosse Sicherheit für die Richtigkeit der gefundenen Zahl gegeben.

Nach diesen Methoden sind die Atomgewichte für die be-

kannten 68 Elemente bestimmt worden; die folgende Tabelle gibt die so erhaltenen Resultate:

Namen der Elemente	Zeichen	Atom-gewichte	Namen der Elemente	Zeichen	Atom-gewichte
Aluminium	Al.	27,06	Niob	Nb.	94,02
Antimon	Sb.	120,47	Osmium	Os.	198,95
Arsen	As.	75,09	Palladium	Pd.	105,98
Baryum	Ba.	137,00	*Phosphor*	P.	31,03
Beryllium	Be.	9,10	*Platin*	Pt.	194,87
Blei	Pb.	206,94	*Quecksilber*	Hg.	200,17
Bor	B.	10,96	Rhodium	Rh.	104,28
Brom	Br.	79,95	Rubidium	Rb.	85,53
Cadmium	Cd.	112,09	Rutheninm	Ru.	104,45
Cäsium	Cs.	132,92	*Sauerstoff*	O.	16,00
Calcium	Ca.	40,08	Scandium	Sc.	44,08
Cer	Ce.	139,90	*Schwefel*	S.	32,06
Chlor	Cl.	35,45	Selen	Se.	78,98
Chrom	Cr.	52,13	*Silber*	Ag.	107,92
Didym	Di.	144,90	*Silicium*	Si.	28,26
Eisen	Fe.	56,04	*Stickstoff*	N.	14,03
Erbium	E.	166,27	*Strontium*	Sr.	87,57
Fluor	Fl.	19,02	Tantal	Ta.	182,56
Gallium	Ga.	68,96	Tellur	Te.	125,00
Gold	Au.	196,60	Thallium	Tl.	204,18
Indium	In.	133,66	Thorium	Th.	232,40
Iridium	Ir.	193,09	Titan	Ti.	48,00
Jod	J.	126,84	Uran	U.	239,03
Kalium	K.	39,10	Vanadin	V.	51,37
Kobalt	Co.	59,02	*Wasserstoff*	H.	1,00
Kohlenstoff	C.	12,00	*Wismut*	Bi.	208,16
Kupfer	Cu.	63,32	Wolfram	W.	184,03
Lanthan	La.	138,84	Ytterbium	Yb.	173,16
Lithium	Li.	7,02	Yttrium	Y.	90,02
Magnesium	Mg.	24,01	*Zink*	Zn.	65,29
Mangan	Mn.	55,07	*Zinn*	Sn.	117,97
Molybdän	Mo.	95,88	Zirkonium	Zr.	89,57
Natrium	Na.	23,05	(Decipium?)		(171?)
Nickel	Ni.	58,67	(Samarium?)		(149?)

Die häufiger und die seltener vorkommenden Elemente sind in dieser Tabelle durch den Druck unterschieden.

Für Berechnungen, bei welchen nicht grösste Genauigkeit geboten ist, werden diese Atomgewichte abgerundet gebraucht, z. B. Fe = 56, K = 39, Mg = 24, Na = 23, Hg = 200, Cl = 35,5, u. s. w.

Durch Kombination der Atomgewichtszeichen erhält man eine sogenannte **chemische Formel.** Eine solche Formel drückt aus, in welchen Atomverhältnissen die Elemente zu einem Molekül zusammentreten. Diese Verhältnisse erfährt man, indem man

die Zusammensetzung der Verbindung ermittelt, und die so erhaltenen Zahlen durch die Atomgewichte der betreffenden Elemente dividiert. Liegt z. B. die Angabe vor, dass Chlorwasserstoff zusammengesetzt ist aus 1 Gewichtsteil Wasserstoff und aus 35,5 Gewichtsteilen Chlor, so dividiert man die erstere Zahl durch das Atomgewicht des Wasserstoffs = 1 und die letztere durch das Atomgewicht des Chlors = 35,5; also $\frac{1}{1} = 1\,H$ und $\frac{35,5}{35,5} = 1\,Cl$. Es besteht somit Chlorwasserstoff aus je einem Atom H und je einem Atom Cl, seine Zusammensetzung ist also ausdrückbar durch die Formel H Cl.

Die Zusammensetzung der Verbindungen wird meistens prozentisch, d. h. auf je 100 berechnet, angegeben. In diesem Falle dividiert man die Prozentzahlen durch die Atomgewichte der betreffenden Elemente, um die Formel zu erhalten. Einige Beispiele sollen dies zeigen.

Die prozentische Zusammensetzung des Grubengases ist: 75% Kohlenstoff und 25% Wasserstoff. Da das Atomgewicht von C = 12 und von H = 1 ist, so erhält man $\frac{75}{12} = 6,25$ für Kohlenstoff und $\frac{25}{1} = 25$ für Wasserstoff. Die Zahlen 6,25 und 25 stehen in dem einfachen Verhältnis 1 zu 4. Im Grubengas treffen somit auf 1 Atom C. 4 Atome H; wie die Formel $C\,H_4$ andeutet. Ob nun $C\,H_4$ oder ob $C_n\,H_{4n}$ die wahre Molekularformel ist, das muss durch das spezifische Gewicht des Grubengases entschieden werden. Dieses Gas ist 8 mal schwerer als Wasserstoff; mithin muss das Molekulargewicht sein: $2 \times 8 = 16$. Die Formel $C\,H_4$ entspricht schon dieser Bedingung, da $12 + 4 = 16$ ist, und drückt sonach das richtige Molekulargewicht aus.

Die prozentische Zusammensetzung des Aethylengases ist: 85,714% Kohlenstoff und 14,286 % Wasserstoff. Somit berechnet sich $\frac{85,714}{12} = 7,143$ für Kohlenstoff und $\frac{14,286}{1} = 14,286$ für Wassserstoff. Die Zahlen 7,143 und 14,286 stehen aber im Verhältnis 1 zu 2. Die einfachste Formel für Aethylen ist also $C\,H_2$. Dieses Gas ist 14 mal schwerer als Wasserstoff; also muss das Molekulargewicht sein: $2 \times 14 = 28$. Die Formel $C\,H_2$ würde jedoch nur eine Grösse $12 \times 2 = 24$ ausdrücken; sie entspricht sonach noch nicht dem Molekulargewicht, sondern muss verdoppelt werden in $C_2\,H_4$. Diese Formel drückt nun das richtige Molekulargewicht aus, denn $24 + 4 = 28$.

Die prozentische Zusammensetzung des Cyangases ist: 46,153% Kohlenstoff und 53,847 % Stickstoff. Somit berechnet sich $\frac{46,153}{12} = 3,846$ für Kohlenstoff und $\frac{53,847}{14} = 3,846$ für Stickstoff. Diese Zahlen stehen im Ver-

hältnis 1 zu 1, weshalb die einfachste Formel für Cyan CN ist. Nun wiegt aber Cyangas 26 mal schwerer als Wasserstoff; das Molekulargewicht muss also $2 \times 26 = 52$ sein. Die Formel CN würde erst dem Werte $12 + 14 = 26$ entsprechen; deshalb muss als Molekularformel für Cyan genommen werden C_2N_2 mit dem Werte $24 + 28 = 52$.

Die Essigsäure hat die prozentische Zusammensetzung: 40,0000 % Kohlenstoff, 6,6666 % Wasserstoff und 53,3333 % Sauerstoff. Es berechnet sich hiemit $\frac{40,0000}{12} = 3,3333$ für Kohlenstoff, $\frac{6,6666}{1} = 6,6666$ für Wasserstoff und $\frac{53,3333}{16} = 3,3333$ für Sauerstoff. Diese Zahlen stehen in dem Verhältnis 1 zu 2 zu 1; die einfachste Formel für Essigsäure ist also CH_2O. Nun ist aber Essigsäuredampf 30 mal schwerer als Wasserstoff; das Molekulargewicht muss also sein $2 \times 30 = 60$, und somit die Molekularformel $C_2H_4O_2$, denn $24 + 4 + 32 = 60$.

Umgekehrt kann man aus der Molekularformel leicht die prozentische Zusammensetzung berechnen. So soll aus der Formel $C_2H_4O_2$ die prozentische Zusammensetzung der Essigsäure berechnet werden. Das Molekulargewicht ergibt sich durch Einsetzen der Atomgewichte zu $24 + 4 + 32 = 60$. In 60 Gewichtsteilen Essigsäure sind folglich 24 Gewichtsteile Kohlenstoff, 4 Gewichtsteile Wasserstoff und 32 Gewichtsteile Sauerstoff. Für 100 Gewichtsteile Essigsäure berechnet sich also $\frac{24 \times 100}{60} = 40,00\%$ Kohlenstoff, $\frac{4 \times 100}{60} = 6,66\%$ Wasserstoff und $\frac{32 \times 100}{60} = 53,33\%$ Sauerstoff.

Eine Formel kann sein eine *empirische* (von ἐμπειρία, Erfahrung) oder eine *rationelle* (von ratio, Berechnung oder Ansicht). Die erstere drückt aus das reine Ergebnis der Analyse durch die Atomzeichen.

So ist z. B. die Schreibweise $C_2H_4O_2$ eine empirische Formel, welche nur die Zusammensetzung und das Molekulargewicht der Essigsäure ausdrückt, ohne eine Vorstellung, wie die Atome im Molekül gruppiert sind, ersehen zu lassen. Die rationelle Formel dagegen lässt erkennen, wie man sich die Elemente gruppiert denkt. So deutet z. B. die Schreibweise $CH_3 . CO . OH$ für Essigsäure an, dass man sich dieselbe die drei Gruppen CH_3, CO und OH enthaltend denkt. Solche rationelle Formeln sind besonders bei den komplizierter zusammengesetzten organischen Verbindungen unentbehrlich.

Das Vermögen verschiedener Elemente, die Atome anderer zu binden, ist nicht gleich, sondern wesentlich von einander verschieden. Man nimmt deshalb eine verschiedene **Wertigkeit oder Valenz der Elemente** an. Setzt man als Masstab für das Bindungsvermögen der Elemente das eines Atomes H

und betrachtet man eine Anzahl von Verbindungen verschiedener Elemente mit H, wie H Cl, H_2O, H_3N, H_4C u. s. w., so sieht man, dass je ein Atom von Cl, O, N, oder C keineswegs eine gleiche Anzahl von H Atomen zu binden im stande ist. So bindet O zweimal mehr, N dreimal mehr und C viermal mehr H Atome als Cl. Die Affinität, d. h. die atombindende Kraft, von 1 Atom Chlor ist somit völlig erschöpft durch die Aufnahme von 1 Atom H, die von O durch zwei Atome H, die von N durch drei Atome H und die von C durch vier Atome H. Es hat also

1 Atom	Cl	dieselbe	atombindende	Kraft	wie 1	Atom H.
1 „	O	die zweifache	„	„	„ „	„ „
1 „	N	„ dreifache	„	„	„ „	„ „
1 „	C	„ vierfache	„	„	„ „	„ „

Man nennt deshalb in bezug auf den Masstab Wasserstoff das Chlor einwertig oder monovalent, den Sauerstoff zweiwertig oder bivalent, den Stickstoff dreiwertig oder trivalent und den Kohlenstoff vierwertig oder quadrivalent.

Einwertig nennt man alle die Elemente, welche sich mit Wasserstoff oder mit Chlor im Verhältnis von je 1 Atom zu je 1 Atom verbinden können. So können Jod, Brom und Fluor ebenso wie Chlor nur je eine Verbindung mit H eingehen, nämlich H J, H Br, H Fl, ferner die Metalle Kalium, Silber immer nur je eine Verbindung mit Chlor, Jod, Brom und Fluor z. B. K Cl, Na J, Ag Br u. s. w. Es sind deshalb alle diese Elemente einwertige.

Zweiwertig nennt man solche Elemente, welche im Maximum mit zwei Atomen Wasserstoff oder überhaupt mit zwei Atomen einwertiger Elemente sich verbinden können. So gibt z. B. Sauerstoff die Verbindungen H_2O, Cl_2O, ferner Schwefel H_2S, Cl_2S, Selen H_2Se. Die Metalle Kupfer, Zink, Calcium, Baryum geben mit Chlor die Verbindungen $CuCl_2$, $ZnCl_2$, $CaCl_2$, $BaCl_2$. Es sind deshalb die Elemente O, S, Se, Cu, Zn, Ca, Ba u. s. w. zweiwertige.

Dreiwertig nennt man solche Elemente, die im Maximum mit drei Atomen Wasserstoff oder drei Atomen anderer einwertiger Elemente sich verbinden. z. B. H_3N, Cl_3N, Cl_3B, $BiCl_3$, $AuCl_3$, H_3P. Es sind deshalb die Elemente N, B, Bi, Au, P dreiwertige Elemente.

Vierwertig nennt man solche Elemente, die sich im

Maximum mit vier Atomen Wasserstoff oder vier Atomen anderer einwertiger Elemente verbinden, z. B. H_4C, Cl_4C, H_4Si, Cl_4Si, $SnCl_4$, $PtCl_4$ u. s. w. Es sind deshalb die Elemente C, Si, Sn, Pt vierwertige.

Fünfwertige Elemente verbinden sich mit fünf Atomen einwertiger, z. B. Cl_5P; hier ist also P fünfwertig.

Sechswertige Elemente verbinden sich mit sechs Atomen einwertiger, z. B. Cl_6W; hier ist also W sechswertig.

Ein einwertiges Element kann ersetzt werden durch ein Atom eines anderen einwertigen Elementes.

Ein zweiwertiges Element kann ersetzt werden durch zwei Atome einwertiger, oder ein Atom zweiwertiger Elemente.

Ein dreiwertiges Element kann ersetzt werden durch drei Atome einwertiger, oder ein zweiwertiges und ein einwertiges, oder durch ein dreiwertiges Element.

Ein vierwertiges Element kann ersetzt werden durch vier Atome einwertiger, oder zwei Atome zweiwertiger, oder ein dreiwertiges und ein einwertiges, oder ein vierwertiges Element.

Es sind somit äquivalent, (d. h. es haben gleichen chemischen Wert):

Ein einwertiges Element mit einem Atom eines einwertigen Elements.

Ein zweiwertiges Element mit einem Atom eines zweiwertigen, oder mit zwei Atomen eines einwertigen Elements.

Ein dreiwertiges Element mit einem Atom eines dreiwertigen, oder mit drei Atomen eines einwertigen, oder mit einem zweiwertigen und einem einwertigen Element.

Ein vierwertiges Element mit einem Atom eines vierwertigen, oder mit vier Atomen einwertiger, oder mit zwei zweiwertigen, oder mit einem dreiwertigen und einem einwertigen Element.

Soll z. B. in der Verbindung $CaCl_2$ das Chlor durch Sauerstoff substituiert werden, so ist für zwei Atome Chlor bloss ein Atom Sauerstoff nötig, und es entsteht eine Verbindung von der Formel CaO. Oder zum Ersatz des Chlors in $SnCl_4$ sind zwei Atome Sauerstoff erforderlich, und es ergibt sich die Formel SnO_2. Ferner zum Ersatz von Chlor in $BiCl_3$ sind $1^1/_2$ Atome Sauerstoffe nötig, oder, um Bruchteile von Atomen zu vermeiden, für Bi_2Cl_6 entsteht die Verbindung nach der Formel Bi_2O_3. Ähnlich entsteht z. B. durch Ersatz des Jods in NaJ durch Sauerstoff die Verbindung Na_2O u. s. w.

Ein und dasselbe Element kann jedoch unter Umständen eine verschiedene Wertigkeit zeigen, je nachdem es mit einem

mehr elektropositiven oder elektronegativen Element verbunden ist. So ist z. B. der Schwefel dem + H gegenüber zweiwertig (H_2S), dem — O gegenüber sechswertig (SO_3) oder ~~Chlor~~ dem + H gegenüber dreiwertig (H_3P), dem — Cl gegenüber fünfwertig (Cl_5P).

Nie aber wird ein Element bald als geradwertig, bald als ungeradwertig auftreten; so kann der Schwefel zwei- und sechswertig, aber nicht ein- oder dreiwertig sein, der Phosphor drei- und fünfwertig, aber nicht zwei- oder vierwertig.

Die Wertigkeit eines Elementes wird von Einigen durch darüber gesetzte Striche oder römische Ziffern angedeutet z. B. Cl′, O″, N‴, C^{IV}, P^{V}, W^{VI}. So ist also der Schwefel bald S″, bald S^{VI}, der Phosphor bald P‴, bald P^{V}.

Nach ihrer Wertigkeit lassen sich somit die Elemente den elektropositiveren und den elektronegativeren gegenüber einteilen;

einwertig	gegen + Elemente:	H, Fl, Cl, Br, J.
	„ — „	K, Na, Ag, Li, Cs, Rb.
zweiwertig	„ + „	O, S, Se, Te.
	„ — „	Zn, Hg, Cu, Mg, Ca, Sr, Ba, Mn, Fe, Co, Ni, Pb.
dreiwertig	„ + „	N, P, As, Sb.
	„ — „	B, Au, Bi, (Al?)
vierwertig	„ + und — Elemente:	C, Si, Sn, Pt, (Fe?, Pb?, Al?)
fünfwertig	nur gegen — Elemente:	N, P, As, Sb.
sechswertig	„ „ — „	S, Se, Te, Cr, Mo, W, U.

Verbinden sich die Elemente nach dem Verhältnis ihrer Wertigkeit, so nennt man die entstandene Verbindung eine gesättigte, dieselbe bildet ein geschlossenes Molekül von der Wertigkeit = Null. So sind z. B. die Verbindungen HCl, H_2O, H_3N, H_4C, Cl_5P, Cl_6W lauter gesättigte Verbindungen, alle Affinität der darin befindlichen Atome ist durch die gegenseitige Bindung erschöpft. Diese Verbindungen können kein weiteres Atom mehr aufnehmen; sie sind deshalb geschlossene Moleküle und nullwertig, da sie keine freie Affinität mehr besitzen.

Verbinden sich die Elemente nach ungleichem Verhältnis ihrer Wertigkeit, so nennt man die Verbindung eine ungesättigte; dieselbe bildet ein offenes Molekül von einer bestimmten Wertigkeit. So ist z. B. die Verbindung $HgCl$ eine ungesättigte, da die Affinität des zweiwertigen Hg nicht durch ein

Atom des einwertigen Cl gesättigt ist. Diese Verbindung ist also noch im stande, ein einwertiges Element, z. B. ein einwertiges Cl aufzunehmen; sie ist deshalb kein geschlossenes Molekül, sondern ein offenes, das noch ein Element aufnehmen kann, und verhält sich selbst wie ein einwertiges Element. Der vierwertige C und der zweiwertige O geben die gesättigte Verbindung $C\,O_2$ und die ungesättigte $C\,O$; letztere ist selbst noch zweiwertig und kann deshalb noch zwei einwertige Elemente, z. B. 2 Cl, aufnehmen, wodurch dann die gesättigte Verbindung $C\,O\,Cl_2$ entsteht. Ferner der P ist dem Cl gegenüber fünfwertig; die gesättigte Verbindung ist also $Cl_5\,P$, während $Cl_3\,P$ eine ungesättigte von der Wertigkeit = 2 ist. Letztere kann deshalb z. B. noch ein Atom des zweiwertigen O aufnehmen und bildet dann die gesättigte Verbindung $P\,Cl_3\,O$.

Bei einigen Elementen ist jedoch die Wertigkeit mehrerer Atome kein Multiplum derjenigen von einem, sondern sie ist geringer. So ist z. B.

1 C = 4-wertig,
2 C = 6 „ und nicht 8-wertig
4 C = 10 „ „ „ 16 „
n C = (2 n + 2) wertig und nicht n × 4-wertig.

In diesen Fällen wird eben ein Teil der Wertigkeit zur gegenseitigen Bindung der Atome verwendet.

Nach dem Verhältnis der Wertigkeit ihrer Atome lassen sich die Verbindungen in sechs Gruppen oder sogenannte **Typen** einteilen:

I. Typus H Cl, Chlorwasserstofftypus.

II. „ $O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right.$, Wassertypus.

III. „ $N\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right.$, Ammoniaktypus.

IV. „ $C\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\\H\end{matrix}\right.$, Grubengastypus.

V. „ $P\left\{\begin{matrix}Cl\\Cl\\Cl\\Cl\\Cl\end{matrix}\right.$, Phosphorchloridtypus.

$$\text{VI. Typus W} \left\{ \begin{array}{l} Cl \\ Cl \\ Cl \\ Cl \\ Cl \\ Cl \end{array} \right. , \text{ Wolframchloridtypus.}$$

So rechnet man z. B. $Br\,H$ und $K\,J$ in den I.; K_2O und $Ca\,Cl_2$ in den II.; H_3P und $Bi\,Cl_3$ in den III.; Cl_4Si und $Pt\,Cl_4$ in den IV.; Cl_5Sb in den V. und $Mo\,O_3$ in den VI. Typus gehörend.

Die chemischen Verbindungen in der unorganischen Chemie lassen sich nach ihrem Charakter einteilen:

A) In die zu den Klassen der Säuren, Basen oder Salze gehörenden.

B) In die zu diesen Klassen nicht gehörenden — die sogenannten indifferenten Verbindungen.

Die charakteristischen Kennzeichen der erwähnten drei Klassen sind in folgender Weise zu definieren:

I. Säure. Den Säuren kommen gewöhnlich äusserliche Kennzeichen zu, nämlich ein an Essig erinnernder Geschmack und die Fähigkeit, empfindliche organische Farbstoffe zu verändern, so besonders den blauen des Lackmus in einen roten. Diese Kennzeichen machen sich natürlich nur bei leicht löslichen Säuren deutlich bemerkbar, bei den in Wasser schwer löslichen wird man dagegen keinen an Essig erinnernden Geschmack beobachten können.

Es muss deshalb eine bestimmtere Definition des Begriffes Säure aufgestellt werden.

Eine Säure muss drei Bedingungen genügen:

1) Sie muss Wasserstoff enthalten,
2) Dieser Wasserstoff muss durch Metalle substituiert werden können,
3) Durch diese Substitution muss ein sogenanntes Salz entstehen.

Diesen 3 Bedingungen entspricht z. B. die Verbindung $H\,N\,O_3$, Salpetersäure genannt. Sie enthält Wasserstoff, der durch ein Metall, z. B. Kalium, ersetzt werden kann, wodurch das Salz $K\,N\,O_3$, Salpeter genannt, entsteht. Die Verbindung H_2O dagegen ist keine Säure; denn durch Ersatz des Wasserstoffs derselben durch Kalium entsteht K_2O, eine Verbindung welche nicht zu den Salzen sondern zu den basischen gehört.

Die Säuren können ein oder mehrere Wasserstoffatome enthalten, die durch Metalle, entsprechend der Wertigkeit, ersetzbar sind. Die Säuren $H\,Cl$, $H\,N\,O_3$ u. s. w. enthalten bloss ein durch Metall substituierbares Wasserstoffatom, man nennt dieselben einbasische oder monohydrische Säuren. Die Schwefelsäure $H_2\,S\,O_4$, die Kohlensäure $H_2\,C\,O_3$ u. s. w. enthalten zwei durch Metalle substituierbare Wasserstoffatome, sie heissen zweibasische oder dihydrische Säuren. Die Phosphorsäure $H_3\,P\,O_4$, die Arsensäure $H_3\,As\,O_4$ u. s. w. enthalten drei durch Metalle ersetzbare Wasserstoffatome, sie heissen dreibasische oder trihydrische Säuren. Keineswegs müssen jedoch sämtliche Wasserstoffatome der Säuren durch Metalle vertretbar sein; so enthält z. B. die Essigsäure $C_2\,H_4\,O_2$ nur ein durch Metall ersetzbares Wasserstoffatom, die phosphorige Säure $H_3\,P\,O_3$ nur zwei und die unterphosphorige Säure $H_3\,P\,O_2$ nur ein vertretbares Wasserstoffatom. Die durch Metall ersetzbaren Wasserstoffatome der Säuren nennt man auch den typischen Wasserstoff.

Der Rest, welcher nach Abzug der typischen Wasserstoffatome verbleibt, heisst Säurerest; so ist von $H\,Cl$ der Säurerest: Cl, von $H\,N\,O_3$: $N\,O_3$, von $H_2\,S\,O_4$: $S\,O_4$, von $H_2\,C\,O_3$: $C\,O_3$, von $H_3\,P\,O_4$: $P\,O_4$, von $C_2\,H_4\,O_2$: $C_2\,H_3\,O_2$, von $H_3\,P\,O_3$: $H\,P\,O_3$, von $H_3\,P\,O_2$: $H_2\,P\,O_2$.

Der Säurerest ist immer soviel wertig, als in der Säure ersetzbare Wasserstoffatome vorhanden sind; so sind die Säurereste Cl' und $N^{V}\,O''_3$ einwertig, $S^{VI}\,O''_4$ und $C^{IV}\,O''_3$ zweiwertig, $P^{V}\,O''_4$ dreiwertig u. s. w.

Die Säurereste sind entweder a) Sauerstoff haltige Gruppen, wie $N\,O_3$; $S\,O_4$; $P\,O_4$ u. s. w. oder b) die Elemente Cl, Br, J, Fl. Man unterscheidet sonach

a) Oxysäuren (von Oxygenium-Sauerstoff), wie $H\,N\,O_3$, $H_2\,S\,O_4$, $H_3\,P\,O_4$ u. s. w.

b) Halogensäuren (von ἅλς das Salz und γεννάω ich erzeuge), nämlich H Cl, H Br, H J, H Fl.

Aus den Oxysäuren kann die Verbindung $H_2\,O$ frei austreten und zwar in der Weise, dass:

1) entweder die durch Metall ersetzbaren Wasserstoffatome der Säuren sich hiebei vollständig ausscheiden; oder
2) nur teilweise sich ausscheiden und teilweise bleiben.

In dem ersten Falle entstehen die wasserfreien Säuren

oder Säurenanhydride, in dem zweiten die Anhydrosäuren. So ergibt

$H_2SO_4 - H_2O = SO_3$, wasserfreie Schwefelsäure oder Schwefelsäureanhydrid.

$2HNO_3 - H_2O = N_2O_5$, wasserfreie Salpetersäure oder Salpetersäureanhydrid.

$2H_3PO_4 - 3H_2O = P_2O_5$, wasserfreie Phosphorsäure oder Phosphorsäureanhydrid.

Dagegen gibt $H_3PO_4 - H_2O = HPO_3$, eine Verbindung, welche eine Anhydrosäure ist und einbasische Phosphorsäure oder auch Metaphosphorsäure genannt wird. Während die wasserfreien Säuren nicht den Charakter einer Säure besitzen, indem sie weder Lackmus röten noch direkt Salze bilden, so zeigen die Anhydrosäuren dagegen noch den vollständigen Charakter einer Säure und bilden selbständige Salze.

Ersetzt man den zweiwertigen Sauerstoff der Oxysäuren durch zweiwertigen Schwefel, so entstehen die Sulfosäuren z. B. H_2CO_3 (Kohlensäure) und H_2CS_3 (Trisulfokarbonsäure), oder H_4SnO_4 (Zinnsäure) und H_4SnS_4 (Sulfozinnsäure). Wie zu H_2CO_3 das Anhydrid CO_2 gehört, so zu H_2CS_3 die Verbindung CS_2 (Schwefelkohlenstoff).

II. Base (von βάσις Grund oder Stütze). Den Basen kommen öfters äusserliche Kennzeichen zu, nämlich ein an Lauge erinnernder Geschmack und die Fähigkeit, empfindliche organische Farbstoffe gerade umgekehrt zu verändern, wie die Säuren. So wird durch Säuren gerötetes Lackmus durch Basen wieder blau gefärbt, oder der gelbe Farbstoff der Kurkumawurzel tief rotbraun. Diese Reaktionen nennt man basische oder auch alkalische. Die erwähnten Kennzeichen können nur den in Wasser löslichen Basen zukommen; die Mehrzahl der Basen ist jedoch in Wasser nicht löslich.

Eine Base muss drei Bedingungen genügen:

1) Sie muss Metall enthalten.
2) H und O müssen im Verhältnis HO (sog. Hydroxyl) darin vorhanden sein.
3) Durch Ersatz dieses HO durch Säurereste müssen Salze entstehen.

So ist z. B. KHO eine Base; sie enthält Metall, sowie die Gruppe HO und gibt durch Ersatz von HO, z. B. durch den Säurerest NO_3, das Salz KNO_3. Da die Gruppe HO

einwertig ist, so sind in den Basen soviele Hydroxylgruppen enthalten, als der Wertigkeit des Metalls entspricht. Die Verbindungen der Metalle mit Hydroxyl nennt man Hydroxyde, z. B. KHO Kaliumhydroxyd, $Ca(HO)_2$ Calciumhydroxyd, $Bi(HO)_3$ Wismuthydroxyd, $Sn(HO)_4$ Zinnhydroxyd u. s. w.

Aus den Basen kann H_2O austreten, so dass aller Wasserstoff der Base hiedurch entfernt wird; es entstehen dann wasserfreie Basen oder Basenanhydride. So gibt z. B.
$Ca(HO)_2 - H_2O = CaO$, die wasserfreie Base Calciumoxyd,
$2KHO - H_2O = K_2O$, die wasserfreie Base Kaliumoxyd,
$2Bi(HO)_3 - 3H_2O = Bi_2O_3$, die wasserfreie Base Wismutoxyd.

Durch Ersatz von Sauerstoff im Hydroxyl der Basen durch Schwefel entstehen die Sulfobasen. z. B. KHO (Kaliumhydroxyd) und KHS (Kaliumhydrosulfid), oder BaH_2O_2 (Baryumhydroxyd) und BaH_2S_2 (Baryumhydrosulfid).

III. Salz. Salze entstehen durch direkte Einwirkung von Säuren und Basen unter Wasserbildung, z. B. $KHO + HNO_3 = KNO_3 + H_2O$, wobei sich häufig die Eigentümlichkeiten der Säuren und Basen in der Wirkung auf organische Farbstoffe gegenseitig aufheben oder, wie man es ausdrückt, neutralisieren. Auch bei Einwirkung der Säuren auf Metalle entstehen Salze, z. B. $H_2SO_4 + Zn = ZnSO_4 + H_2$, ferner durch Behandlung vieler Metallverbindungen mit Säuren, z. B. $FeS + H_2SO_4 = FeSO_4 + H_2S$.

Ein Salz ist die Verbindung von Metall mit Säurerest; entsprechend der Wertigkeit sind Metalle und Säurereste hierin verbunden. Ist der Säurerest Sauerstoff haltig, so entsteht ein Oxysalz, z. B. KNO_3, ist der Säurerest ein Halogen, so entsteht ein Halogensalz, z. B. $AgCl$.

Die Salze lassen sich ableiten von den Säuren durch völligen Ersatz des vertretbaren Wasserstoffs derselben durch Metall, oder von den Basen durch völligen Ersatz des Hydroxyls derselben durch Säurerest. Ist dieser Bedingung genügt, d. h. enthält das Salz weder ersetzbaren Wasserstoff von der Säure, noch Hydroxyl von der Base herrührend, so heisst das Salz neutral = normal. So gibt z. B.
$2KHO + H_2SO_4 = 2H_2O + K_2SO_4$, schwefelsaures Kalium,
$3KHO + H_3PO_4 = 3H_2O + K_3PO_4$, phosphorsaures Kalium,
$Bi(HO)_3 + H_3PO_4 = 3H_2O + BiPO_4$, phosphorsaures Wismut,

$Pb(HO)_2 + 2HNO_3 = 2H_2O + Pb(NO_3)_2$, salpetersaures Blei, $3Ca(HO)_2 + 2H_3PO_4 = 6H_2O + Ca_3(PO_4)_2$, phosphors. Calcium.

Diese Salze sind sämtlich neutrale oder normale.

Selbstverständlich kommt hier nur der durch Metall vertretbare Wasserstoff in Betracht. So bildet z. B. die einbasische Essigsäure $H.C_2H_3O_2$ durch Einwirkung auf Kaliumhydroxyd nach der Gleichung $H.C_2H_3O_2 + KHO = H_2O + KC_2H_3O_2$ das neutrale Salz: essigsaures Kalium.

Treten aber die ersetzbaren Wasserstoffatome der Säuren nur teilweise durch Ersatz durch Metall aus, bleibt also neben dem Metall noch typischer Wasserstoff, so entsteht ein saures Salz, z. B. $H_2SO_4 + KHO = H_2O + KHSO_4$, saures schwefelsaures Kalium, oder $2H.C_2H_3O_2 + KHO = H_2O + KH(C_2H_3O_2)_2$, saures essigsaures Kalium.

Treten dagegen aus den Basen die Hydroxylgruppen nicht vollkommen ersetzt durch Säurereste aus, bleibt also neben dem Säurerest noch HO, so entsteht ein basisches Salz, z. B. $Pb(HO)_2 + HNO_3 = H_2O + Pb(HO).NO_3$, basisch salpetersaures Blei, oder $Bi(HO)_3 + HNO_3 = H_2O + Bi(HO)_2.NO_3$, KH basisch salpetersaures Wismut.

Die Sulfosalze entsprechen den Oxysalzen; sie enthalten Schwefel statt Sauerstoff, z. B. K_2CO_3 (kohlensaures Kalium) und K_2CS_3 (Trisulfokarbonsaures Kalium), oder Na_4SnO_4 (zinnsaures Natrium) und Na_4SnS_4 (Natriumsulfostannat).

Die Zusammensetzung der unorganischen Säuren, Basen und der normalen Salze wird jetzt bloss durch empirische Formeln ausgedrückt, während sie vor verhältnismässig kurzer Zeit durch eine rationelle Schreibweise angezeigt wurde. Dieselbe deutete an, dass man sich die Säuren aus Wasser und Säureanhydrid, die Basen aus Wasser und Basenanhydrid, und die Salze aus Säure- und Basen-Anhydrid zusammengesetzt dachte. Wegen dieser Trennung in je zwei Teile nannte man diese Schreibweise die dualistische. Damals waren aber noch nicht die jetzigen Atomgewichte gebräuchlich, sondern sogenannte Äquivalentgewichte. Von den jetzigen Atomgewichten sind die ungeradwertigen (1, 3, 5 wertige) gleich und die geradwertigen (2, 4, 6 wertige) doppelt so gross, wie die früheren Äquivalentgewichte.

So sind z. B. für die einwertigen Elemente $H = 1$, $Cl = 35{,}5$, $J = 127$ u. s. w. die jetzigen Atomzahlen gleich den alten

Äquivalentwerten, und ebenso für die dreiwertigen, wie N = 14, P = 31 u. s. w.

Dagegen für die zweiwertigen Elemente O, S, Ca u. s. w. sind die jetzigen Atomzahlen doppelt so gross, als die alten Äquivalentzahlen; also O jetzt = 16, früher = 8, S jetzt = 32, früher = 16, Ca jetzt = 40, früher = 20 u. s. w.; und ebenso für die vierwertigen; Pt jetzt = 194,8, früher = 97,4, Sn jetzt = 118, früher = 59 u. s. w.

Treffen bloss ungeradwertige Elemente in einem Molekül zusammen, so ändert sich nichts in der Schreibweise und nichts in der Molekulargrösse, ob man die jetzigen Atomgewichte oder die früheren Äquivalentgewichte angewendet, z. B. H Cl bleibt = 36,5 und H_3P bleibt = 34 u. s. w.

Treffen bloss geradwertige Elemente zusammen, so ändert sich nicht die Schreibweise, wohl aber die Molekulargrösse; letztere ist bei den alten Äquivalentgewichten nur halb so gross, als bei den jetzigen Atomgewichten. So ist z. B. die wasserfreie Schwefelsäure in beiden Fällen ausdrückbar durch die Formel SO_3. Der jetzige Molekularwert ist aber $32 + 3 \times 16 = 80$, während das alte Äquivalent nur $16 + 3 \times 8 = 40$ bedeutet.

Treffen aber zusammen ungerad- und geradwertige Elemente, so ändert sich die Schreibweise und der Wert der Formel. So ist z. B. die Verbindung Wasser ausdrückbar nach der alten Schreibweise durch die Formel HO mit dem Werte $1 + 8 = 9$, nach der jetzigen durch H_2O mit dem Werte $2 + 16 = 18$. Besonders charakteristisch war für die frühere Schreibweise die dualistische Gruppierung der erwähnten drei Hauptklassen. Während jetzt die Formeln für die Säuren geschrieben werden: HNO_3, H_2SO_4, H_3PO_4 u. s. w. wurden dieselben früher dualistisch gruppiert: HO, NO_5; HO, SO_3; 3HO, PO_5 u. s. w. Diese Schreibweise drückte aus, dass Wasser als frei in den Säuren vorhanden angenommen wurde; daher auch die alten Namen: Salpetersäurehydrat, Schwefelsäurehydrat, Phosphorsäurehydrat u. s. w.

Die jetzigen Formeln für die Basen:

$$KHO,\ Ca(HO)_2,\ Bi(HO)_3 \text{ u. s. w.}$$

wurden dualistisch geschrieben:

$$KO, HO;\ CaO, HO;\ BiO_3, 3HO \text{ u. s. w.}$$

daher auch die alten Namen: Kaliumoxydhydrat, Calciumoxydhydrat, Wismutoxydhydrat u. s. w.

Die jetzigen Formeln für die Salze:

KNO_3, $CaSO_4$, $BiPO_4$ u. s. w.

wurden dualistisch geschrieben:

KO, NO_5; CaO, SO_3; BiO_3, PO_5 u. s. w.,

daher auch die früheren Namen: salpetersaures Kaliumoxyd, schwefelsaures Calciumoxyd, phosphorsaures Wismutoxyd u. s. w.

Die dualistische Bezeichnung hat sich so eingebürgert, dass dieselbe noch jetzt sehr häufig angewendet wird.

Indifferente Verbindungen nennt man solche, welche in die erwähnten 3 Hauptklassen nicht gehören, also weder in Beziehung zu den Säuren, noch zu den Basen oder Salzen stehen. So ist z. B. das Wasser H_2O eine indifferente Verbindung, ebenso Kohlenoxyd CO, Grubengas CH_4, Mangansuperoxyd MnO_2, Bleisuboxyd Pb_2O u. s. w.

Drei Aggregatzustände gibt es, in welchen die Körper auftreten:

1) den festen. Die Körper zeigen hierin eine selbständige Raumerfüllung und Form.
2) den flüssigen. Die Körper zeigen hierin eine selbständige Raumerfüllung, aber keine selbständige Form.
3) den gasförmigen. Die Körper haben hierin weder selbständige Grösse, noch Form der Raumerfüllung; sie füllen den ihnen gebotenen Raum stets vollständig aus.

Die Körper im festen Aggregatzustand können ihrer Form nach sein 1) krystallisiert, 2) amorph.

Die krystallisierten Körper sind begrenzt durch regelmässig gelagerte symmetrische und ebene Flächen. Die Durchschnittslinie zweier Flächen heisst Kante und der Durchschnittspunkt dreier oder mehrerer Flächen Ecke.

Jeder natürliche Krystall muss zum Unterschiede von einem Kunstprodukt spaltbar sein, d. h. jedes Bruchstück desselben muss die symmetrische Lagerung des ursprünglichen Krystalles erkennen lassen.

Von den Mittelpunkten der Flächen oder von den Ecken der Krystalle aus kann man sich Linien gezogen denken, welche den Mittelpunkt des Krystalls durchschneiden. Diese Linien nennt man Achsen. Dieselben können alle gleich lang oder von einander verschieden sein, sie können sich unter rechten oder unter schiefen Winkeln schneiden.

Alle Krystallgestalten können eingeteilt werden in sechs

steme, wovon fünf auf je drei Achsen und das sechste auf vier Achsen bezogen werden.

Bei den ersten fünf dreiachsigen Systemen ergeben sich von selbst die Möglichkeiten:

Alle drei Achsen schneiden sich unter lauter rechten Winkeln, wobei drei Fälle denkbar sind:

I. es können alle drei Achsen a gleichlang sein; somit a : a : a.

II. es können zwei Achsen a gleich und die dritte b ungleich sein; somit a : a : b.

III. es können alle drei Achsen a, b und c ungleich sein; somit a : b : c.

Ferner können

IV. die ungleichen Achsen a, b und c sich teils unter rechten, teils unter schiefen Winkeln schneiden.

Oder es können auch

V. die ungleichen Achsen a, b und c sich nur unter schiefen Winkeln schneiden.

Bei dem vierachsigen System sind

VI. drei Achsen a gleich, liegen in einer Ebene und schneiden sich in Winkeln von je 60°; die vierte ungleiche Achse b steht senkrecht zu den drei vorhergehenden.

Somit erhält man **die sechs Krystallsysteme:**

I. Das reguläre oder tesserale (von τέσσαρες vier) System.
Alle drei Achsen a : a : a sind gleich lang, und stehen rechtwinklig zu einander. Hauptformen sind: das Oktaeder und der Würfel.

II. Das quadratische oder tetragonale (von τετρά-γωνος viereckig) System.
Zwei Achsen sind gleichlang, die dritte ungleich, a : a : b, alle drei Achsen stehen rechtwinklig zu einander. Hauptformen sind: das quadratische Oktaeder und Prisma.

III. Das rhombische (von rhombus, Parallelogramm mit vier gleichen Seiten und schiefen Winkeln) System.
Alle drei Axen sind ungleich, a : b : c, und stehen rechtwinklig zu einander. Hieher gehört das rhombische Oktaeder und Prisma.

IV. Das monokline (von μόνος allein und κλίνω neige) oder klinorhombische System.
Alle drei Achsen sind ungleich, a : b : c, zwei Achsen

schneiden sich unter schiefen Winkeln, die dritte steht senkrecht auf beiden. Hieher gehört das klinorhombische Oktaeder und Prisma.

V. Das trikline (von τρίς dreimal und κλίνω ich neige) oder klinorhomboidische System.
Alle drei Achsen sind ungleich, a : b : c; sie schneiden sich unter lauter schiefen Winkeln. Hieher zählt die schiefe rhomboïdische Säule.

VI. Das hexagonale (von ἕξ sechs und γόνυ Knie) oder rhomboedrische System.
Drei Achsen sind gleich lang und schneiden sich unter Winkeln von je 60°, die vierte ungleich lange Achse steht senkrecht auf ihnen. Hieher gehört die sechsseitige Pyramide und Säule.

Amorph (von ἀ privativum und μορφή Gestalt) sind solche feste Körper, welche keine bestimmbare Krystallgestalt zeigen und deren Spaltungsteile keine Beziehung zur ursprünglichen Form erkennen lassen, z. B. Glas.

Die gasförmigen Körper wurden früher eingeteilt in 1) koerzible (von coërceo ich schliesse ein) und permanente (von permaneo ich verbleibe). Letztere waren solche, die damals durch Druck und Kälte nicht in den flüssigen Zustand übergeführt werden konnten, während bei den ersteren dies möglich war.

Im Jahre 1878 gelang es aber Pictet (und auch Cailletet) selbst die am schwersten verdichtbaren Gase, Wasserstoff und Sauerstoff, zu verdichten (ersteren bei — 140° durch 650, letzteren bei — 110° durch 320 Atmosphärendruck) und in den flüssigen Aggregatzustand zu verwandeln.

Es gibt sonach keine permanenten Gase; man kann nur noch von leicht oder schwer koerziblen Gasen sprechen.

Isomer (von ἴσος gleich und μέρος Teil) nennt man solche Körper, welche bei gleicher prozentischer Zusammensetzung völlig verschiedene chemische und physikalische Eigenschaften zeigen. Man unterscheidet hiebei metamere und polymere Körper.

Metamer sind solche, welche gleiches Molekulargewicht bei gleicher prozentischer Zusammensetzung besitzen. So kommt z. B. sowohl der Essigsäure als auch dem ameisensauren Methyl die empirische Formel $H_4 C_2 O_2$ zu; ferner sowohl der Propionsäure, als auch dem essigsauren Methyl,

sowie dem ameisensauren Äthyl die Formel $H_6 C_3 O_2$. In solchen metameren Verbindungen muss eine Verschiedenheit der in ihnen vorkommenden Radikale oder eine verschiedene Gruppierung der Atome angenommen werden.

Polymer sind solche Körper, welche gleiche prozentische Zusammensetzung, aber verschiedene Molekulargrösse, bestimmt durch die Dichte im gasförmigen Zustand, zeigen, z. B.

Äthylen .	. $C_2 H_4$	Methylaldehyd .	. $C H_2 O$
Propylen	. $C_3 H_6$	Essigsäure . .	. $C_2 H_4 O_2$
Butylen .	. $C_4 H_8$	Milchsäure . .	. $C_3 H_6 O_3$
Amylen .	. $C_5 H_{10}$	Traubenzucker .	. $C_6 H_{12} O_6$
Hexylen	. $C_6 H_{12}$	u. s. w.	. $Cn H_2n On$
u. s. w. .	. $Cn H_2n$		

Nichtmetalle oder Metalloide.

Hiezu gehören

die einwertigen	Elemente	Wasserstoff, Chlor, Brom, Jod, Fluor.
„ zweiwertigen	„ „	Sauerstoff, Schwefel, Selen, Tellur.
„ dreiwertigen	„ „	Stickstoff, Phosphor, Bor.
„ vierwertigen	„ „	Kohlenstoff, Silicium.

Einwertige Nichtmetalle.

Wasserstoff. H = 1.

Vorkommen. Derselbe kommt nicht frei in der Natur vor, dagegen chemisch gebunden in zahllosen Verbindungen, wie im Wasser, welches 11,11 Proz. Wasserstoff enthält, im Ammoniak, in Kohlenwasserstoffen, wie Petroleum, und in organischen Körpern des Tier- und Pflanzenreiches.

Geschichtliches. Schon Paracelsus im Anfange des 16. Jahrhunderts machte zuerst darauf aufmerksam, dass bei dem Auflösen von Eisen in verdünntem Vitriolöl „Luft sich erhebt." Die Entzündbarkeit des Wasserstoffs wurde am Anfang des 17. Jahrhunderts beobachtet; näher beschreibt ihn 1766 Cavendish.

Darstellungsarten.

I. Durch Zersetzung des Wassers.
 a) Durch den galvanischen Strom.
 b) Durch Metalle.
 α) bei gewöhnlicher Temperatur,
 β) bei Siedhitze,
 γ) bei Glühhitze.
 c) Durch Kohlenstoff in der Glühhitze.
II. Durch Auflösen von Metallen in Säuren.

ad I a) Der galvanische Strom zersetzt mit etwas Schwefelsäure angesäuertes Wasser, das sich in dem Trichter (Fig. 1) befindet. Verbindet man die beiden Drähte mit den Polen der Batterie, so wird das Wasser zersetzt, so dass am negativen Pole (Zinkpol der Bunsenschen Batterie) ein doppelt so grosses Vol. Wasserstoff sich ausscheidet, als am positiven Pole Sauerstoff frei wird.

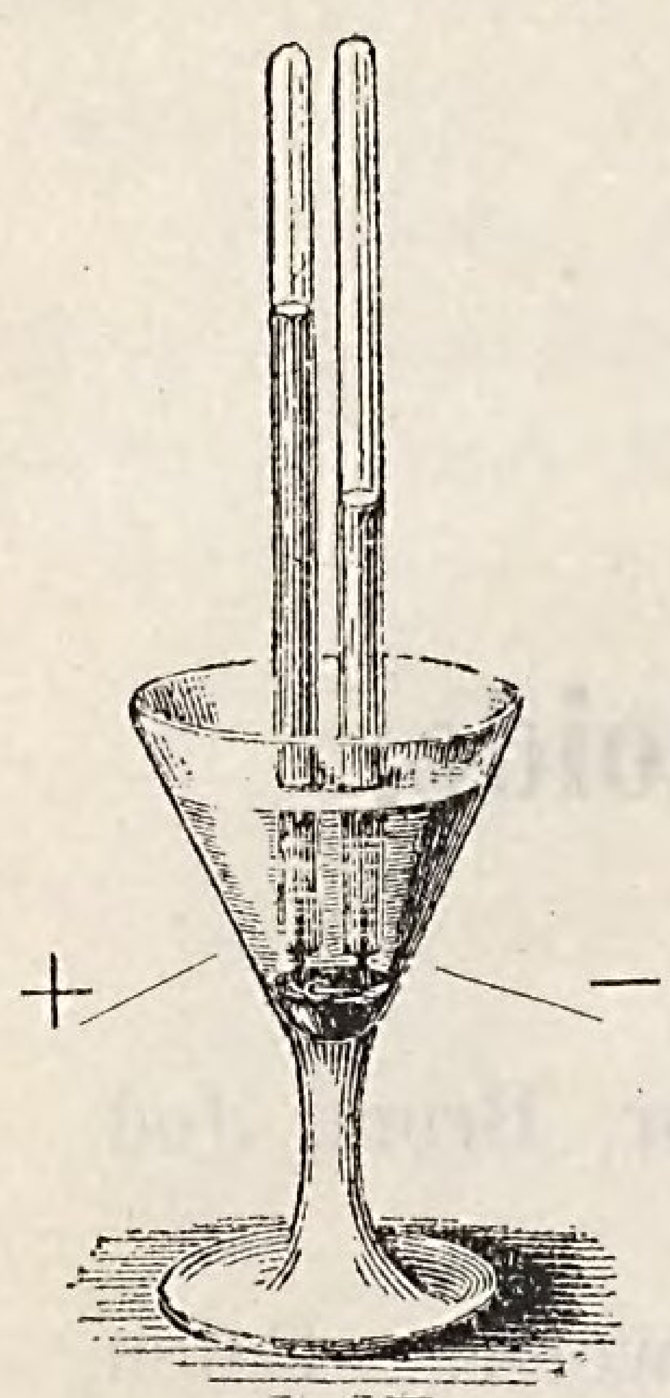


Fig. 1.

ad I b. α) Die Metalle Kalium und Natrium zersetzen bei gewöhnlicher Temperatur das Wasser nach den Gleichungen $K + H_2O = KHO + H$ und $Na + H_2O = NaHO + H$. Hiezu werden kleine Stückchen Natrium mittelst eines durchlöcherten Löffels a unter die Mündung des mit Wasser gefüllten Cylinders b (Fig. 2) gebracht, wodurch Wasserstoffgas im Cylinder aufsteigt, während das Natriumhydroxyd sich im Wasser auflöst.

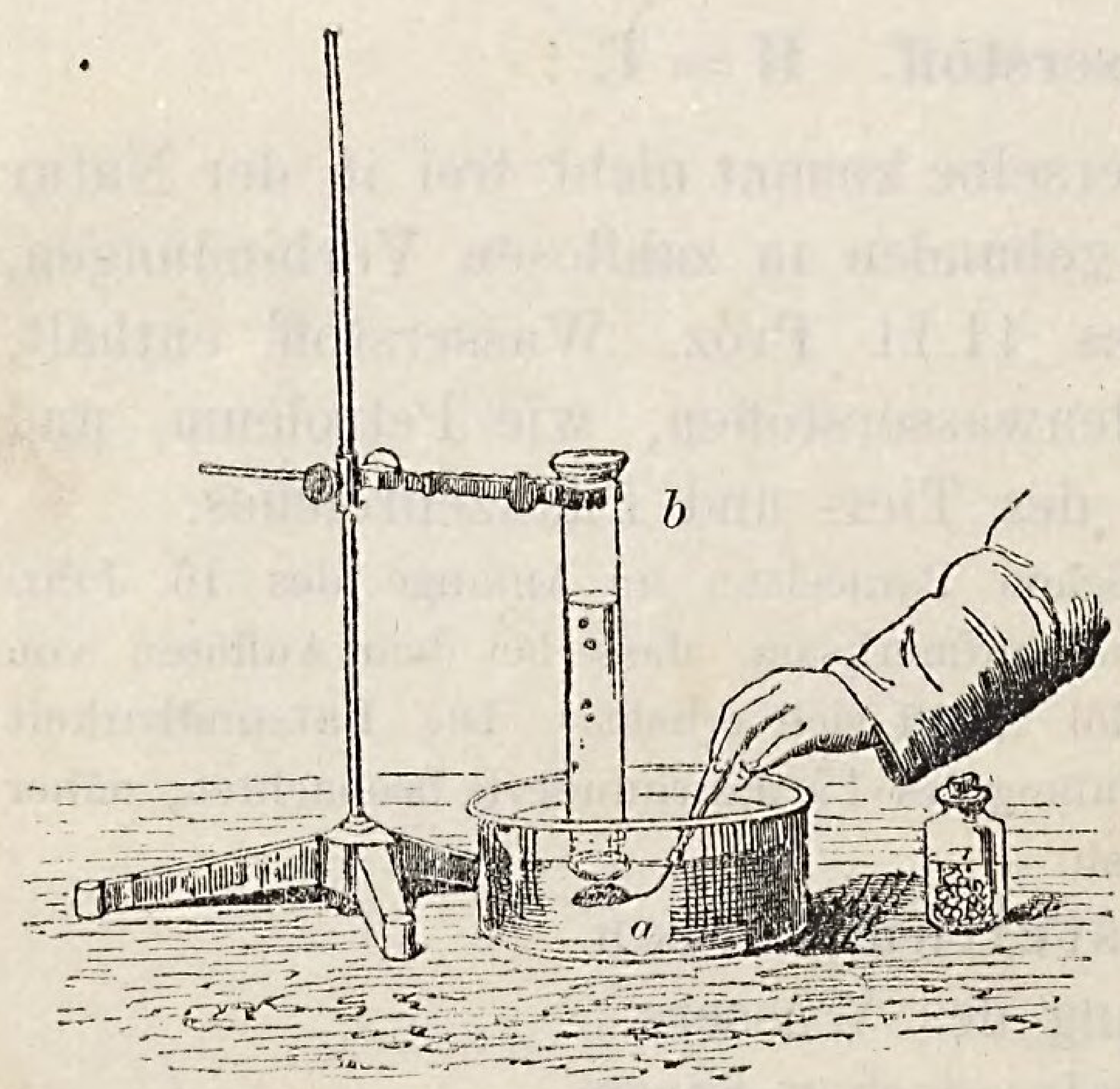


Fig. 2.

ad I b. β) Leitet man Wasserdampf über auf 100⁰ erwärmtes Magnesium, so oxydiert sich dasselbe und Wasserstoff wird frei.

ad I b. γ) Leitet man Wasserdampf durch eine glühende Eisenröhre, so wird nach der Gleichung $4H_2O + 3Fe = Fe_3O_4 + 8H$ (Eisenoxyduloxyd) der Wasserstoff frei. Die Einrichtung des Apparates zeigt Fig. 3. In der Retorte a wird Wasser in Dampf verwandelt und durch die glühende Eisenröhre geleitet.

ad I c) Leitet man Wasserdampf über glühende Kohle, so zersetzt sich derselbe nach den Gleichungen $H_2O + C = 2H + CO$ (Kohlenoxydgas) oder $2H_2O + C = 4H + CO_2$ (Kohlensäuregas); letzteres kann durch Kalk entfernt werden.

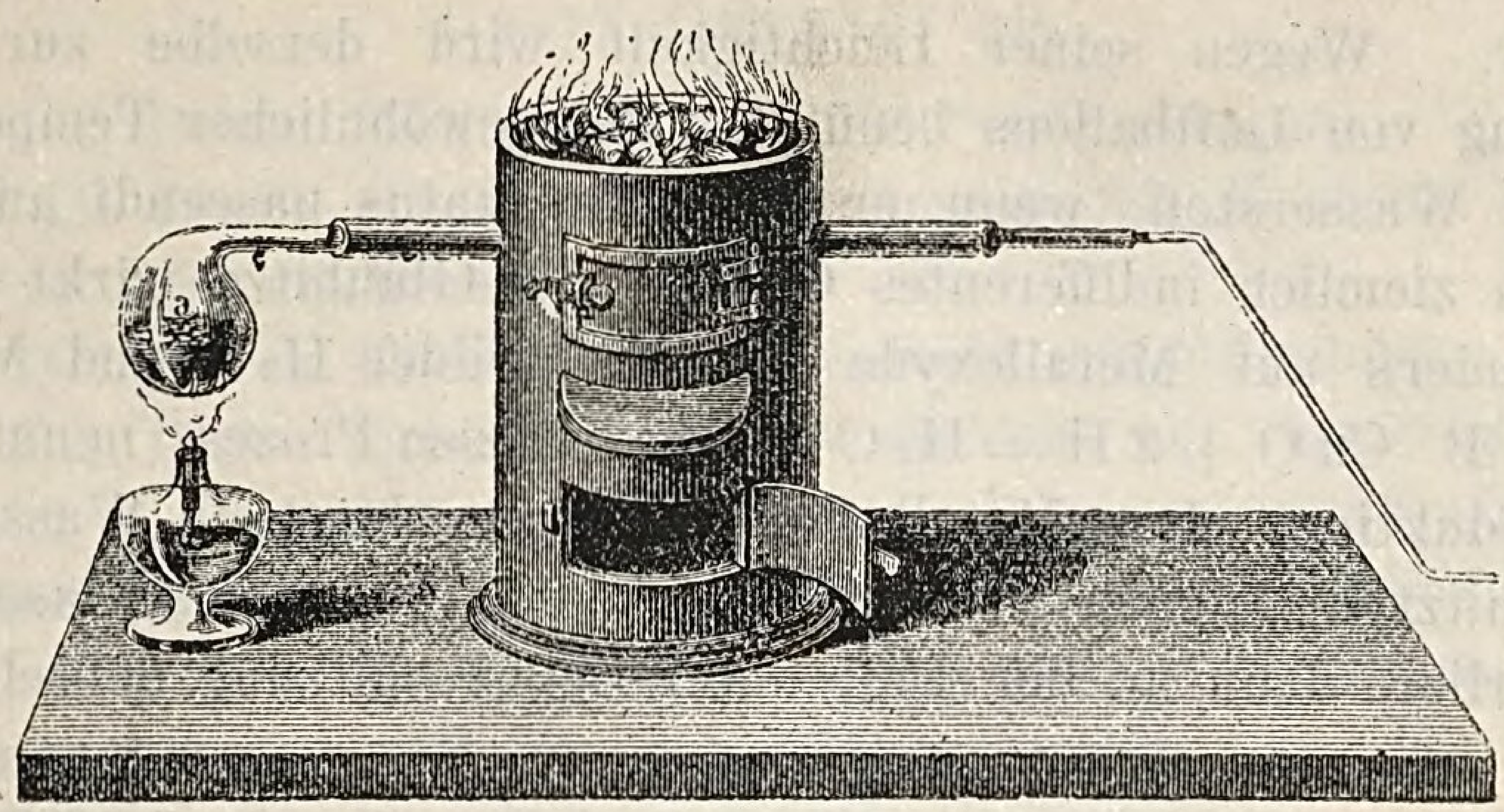


Fig. 3.

ad II. Durch Auflösen von Zink oder Eisen in verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure (H Cl) bildet sich nach den Gleichungen $Zn + H_2SO_4 = ZnSO_4 + 2H$ und
(schwefels. Zink)
$Fe + 2HCl = FeCl_2 + 2H$ freier Wasserstoff.
(Eisenchlorür)

Aus unreinem Material erzeugt, kann in diesem Falle der Wasserstoff durch Schwefelwasserstoff, Arsenwasserstoff und Kohlenwasserstoff verunreinigt auftreten.

Eigenschaften. Wasserstoff ist ein farbloses Gas ohne Geruch und Geschmack. Es wurde am 9. Januar 1878 zum erstenmal verdichtet von Pictet durch einen Druck von 650 Atmosphären bei — 140°, und floss beim Oeffnen des Hahnes des Komprimierapparates als ein blauer Strahl aus. Gekühlt durch flüssigen Sauerstoff konnte es schon durch 100 Atmosphärendruck flüssig gemacht werden. Es ist brennbar an der Luft; das Verbrennungsprodukt ist Wasser (H_2O). Mit Luft oder Sauerstoff gemengt, explodiert Wasserstoff heftig; daher heisst ein solches Gemeng Knallgas. Damit Wasserstoff brennen, d. h. sich mit Sauerstoff verbinden kann, muss er entzündet werden, wozu eine Temperatur von 530—570° nötig ist. Durch Verbrennen von Wasserstoff entsteht eine sehr hohe Temperatur. Hält man über eine Wasserstoffflamme offene Glasröhren, so entsteht eine Reihe schwacher Verpuffungen, deren Ton abhängig ist von der Länge und Weite der Röhren. Eine passende Kombination derselben nennt man chemische Harmonika.

Der Wasserstoff ist der leichteste aller Körper, 14½mal leichter als die atmosphärische Luft. Ein Liter wiegt 0,0896

Gr. Wegen seiner Leichtigkeit wird derselbe zur Füllung von Luftballons benützt. Bei gewöhnlicher Temperatur ist Wasserstoff, wenn er nicht im status nascendi auftritt, ein ziemlich indifferentes Gas; in der Glühhitze wirkt er besonders auf Metalloxyde ein und bildet H_2O und Metall, z. B. $CuO + 2H = H_2O + Cu$. Diesen Prozess nennt man Reduktion. Das Metall Palladium absorbiert, in Wasserstoff erhitzt und darin erkaltet, über 900 Vol. dieses Gases und verliert dann an der Luft unter Selbsterhitzung denselben.

Anmerkung. Die Tragkraft eines mit Wasserstoff gefüllten Luftballons berechnet sich in folgender Weise: Da 1 Liter Wasserstoff 0,0896, oder abgekürzt 0,09 Gr., und 1 Liter atmosphärische Luft 1,29 Gr. wiegt, so kann ein Ballon, gefüllt mit 1 Liter Wasserstoff, einer Last von 1,20 Gr. das Gleichgewicht halten; nämlich es ist die Tragkraft $T = 1{,}29 - 0{,}09 = 1{,}20$ Gramm. Mit dieser Belastung (worunter das Gewicht der Hülle und alles, was daran befestigt ist, verstanden werden muss) wird der Ballon bei 0° und Normalbarometerstand weder steigen noch fallen. Damit er steigen kann, darf er nur mit einem etwas kleineren Gewicht belastet sein. Ein Ballon, mit 1 Kubikmeter Wasserstoff gefüllt, trägt somit 1,2 Kilogramm Belastung, und einer mit 1000 Kubikmeter 1200 Kilogramm oder 24 Zentner.

Ist umgekehrt die Anfrage gestellt: es sollen 1200 Kilogramm durch einen mit Wasserstoff gefüllten Ballon getragen werden; wie viel Wasserstoff ist hiezu nötig? so ergibt sich folgende Berechnung: Es ist $1200 = l - h$ Kilogramm, wenn l das Gewicht der verdrängten atmosphärischen Luft und h das Gewicht des zur Füllung nötigen Wasserstoffs bedeutet. Da aber ein Vol. Wasserstoff ein gleiches Vol. der $14\frac{1}{2}$ mal schwereren atmosphärischen Luft verdrängt, so ist $l = 14{,}5\,h$; also $1200 = 14{,}5\,h - h$; hiemit $h = \frac{1200}{13{,}5} = 88{,}88$ Kilogramm. Es sind also 88,88 Kilogramm Wasserstoff nötig, um 1200 Kilogramm Belastung tragen zu können; oder, da 1 Kubikmeter Wasserstoff 0,089 Kilogramm wiegt, 1000 Kubikmeter dieses Gases.

Chlor. $Cl = 35{,}45$ (abgerundet 35,5).

Vorkommen. Kommt nie frei in der Natur vor, aber sehr häufig in Verbindungen, besonders als Chlornatrium ($NaCl$) im Steinsalz und im Meerwasser, ferner als Chlorkalium (KCl) und als Chlormagnesium ($MgCl_2$) in Stassfurt u. s. w.

Geschichtliches. Chlor wurde 1774 von Scheele aus Braunstein und Salzsäure erhalten; 1810 erkannte es Davy als ein Element und gab ihm statt des früheren Namens oxygenierte Salzsäure die Bezeichnung Chlor von χλωρός grün.

Darstellungsarten.

I. Durch Elektrolyse von Chlorverbindungen.

II. Durch Kochen von Braunstein mit Kochsalz und Schwefelsäure.

III. Durch Kochen von Braunstein mit Salzsäure.

IV. Durch Erhitzen von Salzsäuregas mit Sauerstoff.

ad I. Zur Elektrolyse eignet sich Chlorwasserstoff, Chlormagnesium u. s. w., wobei am + Pole Chlor frei wird.

ad II. Der Vorgang ist ausdrückbar durch die Gleichung:

$$2\,NaCl + MnO_2 + 2\,H_2SO_4 = Na_2SO_4 + MnSO_4 + 2\,H_2O + 2\,Cl.$$

(Kochsalz) (Braunstein) (Schwefelsäure) (schwefels. Natrium) (schwefels. Mangan)

ad III. $MnO_2 + 4\,H\,Cl = Mn\,Cl_2 + 2\,H_2O + 2\,Cl.$

(Salzsäure) (Manganchlorür)

ad IV. Leitet man 4 Vol. Chlorwasserstoffgas, gemengt mit 5 Vol. atmosphärischer Luft, durch auf 370—400° erhitzte Röhren, welche mit durch Kupfervitriol getränkten Ziegelstücken gefüllt sind, so bildet sich freies Chlor nach der Gleichung $2\,H\,Cl + O = H_2\,O + 2\,Cl$.

Eigenschaften. Chlor ist ein Gas von grüngelber Farbe, $2^1/_2$ mal schwerer als die Luft; bewirkt eingeatmet, je nach der Menge, Husten, Blutbrechen oder augenblickliche Erstickung. Es ist nicht brennbar. Bei 0° wird Chlor durch 6 Atmosphärendruck oder ohne Druck durch eine Kälte von — 40° in eine dunkelgelbe Flüssigkeit kondensiert, die nicht fest wird. In kaltem Wasser ist Chlor löslich, wobei 1 Vol. Wasser von 10° gegen 3 Vol. dieses Gases absorbiert. Diese Lösung hält sich im Dunkeln, das Licht dagegen bewirkt Zersetzung nach der Gleichung $2\,Cl + H_2\,O = 2\,HCl + O$. Gesättigtes Chlorwasser gibt bei 0° eine Ausscheidung kleiner gelber Krystalle, Chlorhydrat genannt $Cl + 5\,H_2\,O$.

Mit den meisten Elementen verbindet sich Chlor direkt, nur indirekt mit Sauerstoff, Stickstoff und Kohlenstoff; die Verbindung geht häufig mit Feuererscheinung vor sich, wie bei Antimon und Wismut.

Ein Gemenge gleicher Vol. von Chlor und Wasserstoff explodiert im Sonnenlicht heftig unter Bildung von H Cl. Organischen Stoffen entzieht das Chlor leicht ihren Wasserstoff; so gibt ein mit Terpentinöl ($C_{10}\,H_{16}$) getränktes Papier, in eine mit Chlor gefüllte Flasche geworfen, heftige Russ-

bildung in Folge von Kohlenstoffausscheidung, da sich das Chlor mit dem Wasserstoff des Terpentinöls zu Chlorwasserstoff verbindet und der Kohlenstoff als Russ frei wird. Auf der grossen Affinität des Chlors zu Wasserstoff beruht auch die bleichende Wirkung von Cl auf organische Farbstoffe, die hiedurch zerstört werden unter Bildung von H Cl.

Anwendung. Chlor findet Anwendung zum Bleichen, zur Fabrikation von Chlorkalk, als kräftiges Desinfektionsmittel zur Zerstörung von Miasmen und Ansteckungsstoffen, zur Zersetzung von Schwefelwasserstoff in Abtrittgruben u. s. w.

Nachweisung. Chlor, sowie Chlorwasserstoff und die löslichen Chlormetalle lassen sich durch Silberlösung nachweisen, womit dieselben einen weissen Niederschlag von Chlorsilber bilden, welches in Ammoniak leicht löslich ist und durch das Licht geschwärzt wird.

Brom. Br = 79,95 (abgerundet 80).

Vorkommen. Kommt nicht frei in der Natur vor; seine Verbindungen begleiten in geringen Mengen die analogen Chlorverbindungen. So finden sich Brommetalle im Meerwasser (0,061 Gr. per Liter), im toten Meere (7,09 Gr. per Liter), in Mineralwassern (Kreuznach), in den Stassfurter Abraumsalzen u. s. w.

Geschichtliches. Balard entdeckte 1826 dasselbe in der Mutterlauge des Meerwassers und nannte es Brom (von βρῶμος Gestank.)

Gewinnung. Für die Gewinnung werden die Brommetalle enthaltenden Mutterlaugen von den krystallisierbaren Salzen möglichst befreit. So lässt man aus dem Meerwasser zuerst das Kochsalz sich auskrystallisieren und dann wird die Mutterlauge konzentriert. Aus diesem die Brommetalle enthaltenden Material wird das Brom freigemacht

I. Durch Kochen mit Braunstein und Schwefelsäure.

II. Durch Kochen mit Braunstein und Salzsäure.

III. Durch Einleiten von Chlor.

ad I. Die Zersetzung erfolgt, analog wie bei Chlor, nach der Gleichung: $2 NaBr + MnO_2 + 2 H_2SO_4 = Na_2SO_4 + MnSO_4 + 2 H_2O + 2 Br$.

ad II und III. Diese beiden Methoden beruhen darauf, dass Chlor aus den Brommetallen das Brom frei macht; so

gibt $NaBr + Cl = NaCl + Br$. Ein Ueberschuss von Chlor muss vermieden werden, indem sonst Chlorbrom sich bildet.

Eigenschaften. Brom bildet eine dunkelbraunrote Flüssigkeit von 3,0 sp. G., welche bei — 7,3° als eine stahlgraue Masse fest wird; es siedet bei 59,5° und bildet hiebei gelbrote Dämpfe; es ist in 33 Teilen Wasser löslich. Bei Zutritt des Lichtes zersetzt Brom das Wasser nach der Gleichung: $H_2O + 2Br = 2HBr + O$ und wirkt deshalb kräftig oxydierend.

Organische Farbstoffe werden gebleicht. Mit den meisten Elementen verbindet sich Brom direkt.

Die Hauptproduktion von Brom ist in Nordamerika mit jährlich circa 5000 Ztr., ferner in Stassfurt mit circa 700 Ztr.

Anwendung. Ausser in der Photographie und Medizin findet Brom Anwendung zur Bereitung organischer Farbstoffe, besonders statt des früher verwendeten kostspieligeren Jodes. Ein bekannter bromhaltiger Farbstoff ist das Eosin (Tetrabromfluorescëin). Brom dient ferner zum Extrahieren von Gold, indem sich lösliches Bromgold bildet; auch dient es zum Auflösen von Eisen zum Zwecke der Analyse desselben.

Nachweisung. Brom, sowie Bromwasserstoff und die löslichen Brommetalle geben mit Silberlösung einen gelben Niederschlag von Bromsilber, der in Ammoniak ziemlich löslich ist. Freies Brom färbt Stärkmehlkleister gelb.

Jod. J = 126,84 (abgerundet 127).

Vorkommen. Kommt nicht frei in der Natur vor; findet sich in Verbindungen neben denen des Chlors und Broms, besonders in den Seepflanzen (Tangen), im Leberthran (mit 0,001—0,002% Jodkalium), im Chilisalpeter (woraus jährlich gegen 640 Zentner Jod gewonnen werden), im Meerwasser (1 Teil jodsaurer Kalk in 250,000 Teilen Wasser), in Mineralquellen (Adelheidsquelle bei Heilbronn), u. s. w.

Geschichtliches. Jod wurde 1811 von Courtois in der aus der Asche der Strandgewächse bereiteten Soda gefunden. Den Namen Jod erhielt das Element wegen der violetten Farbe seines Dampfes von ἰοειδής, veilchenblau.

Gewinnung. Die Seepflanzen werden gesammelt und bei gelinder Hitze verbrannt. Man erhält bei dem besten Verfahren 100 Teile Asche aus 1260 Teilen Tangen, worin

1 Teil Jod enthalten ist. Die Asche wird ausgelaugt, die erhaltene Lösung zur Krystallisation konzentriert, hierauf mit Schwefelsäure versetzt und nochmals auskrystallisieren gelassen. Bei dem ersten Krystallisieren scheidet sich Soda, bei dem zweiten schwefelsaures Kalium und Natrium aus. Die bleibende Mutterlauge wird

I. mit Braunstein und Schwefelsäure destilliert, oder

II. durch Chlor das Jod hieraus frei gemacht.

ad I. In der bleiernen Retorte a (Fig. 4) wird die jodhaltige Mutterlauge mit Braunstein und Schwefelsäure erwärmt. Die Joddämpfe kondensieren sich in den gläsernen Vorlagen d. Die Zersetzung erfolgt nach der Gleichung $2\,NaJ + MnO_2 + 2\,H_2SO_4 = Na_2SO_4 + MnSO_4 + 2\,H_2O + 2\,J$.

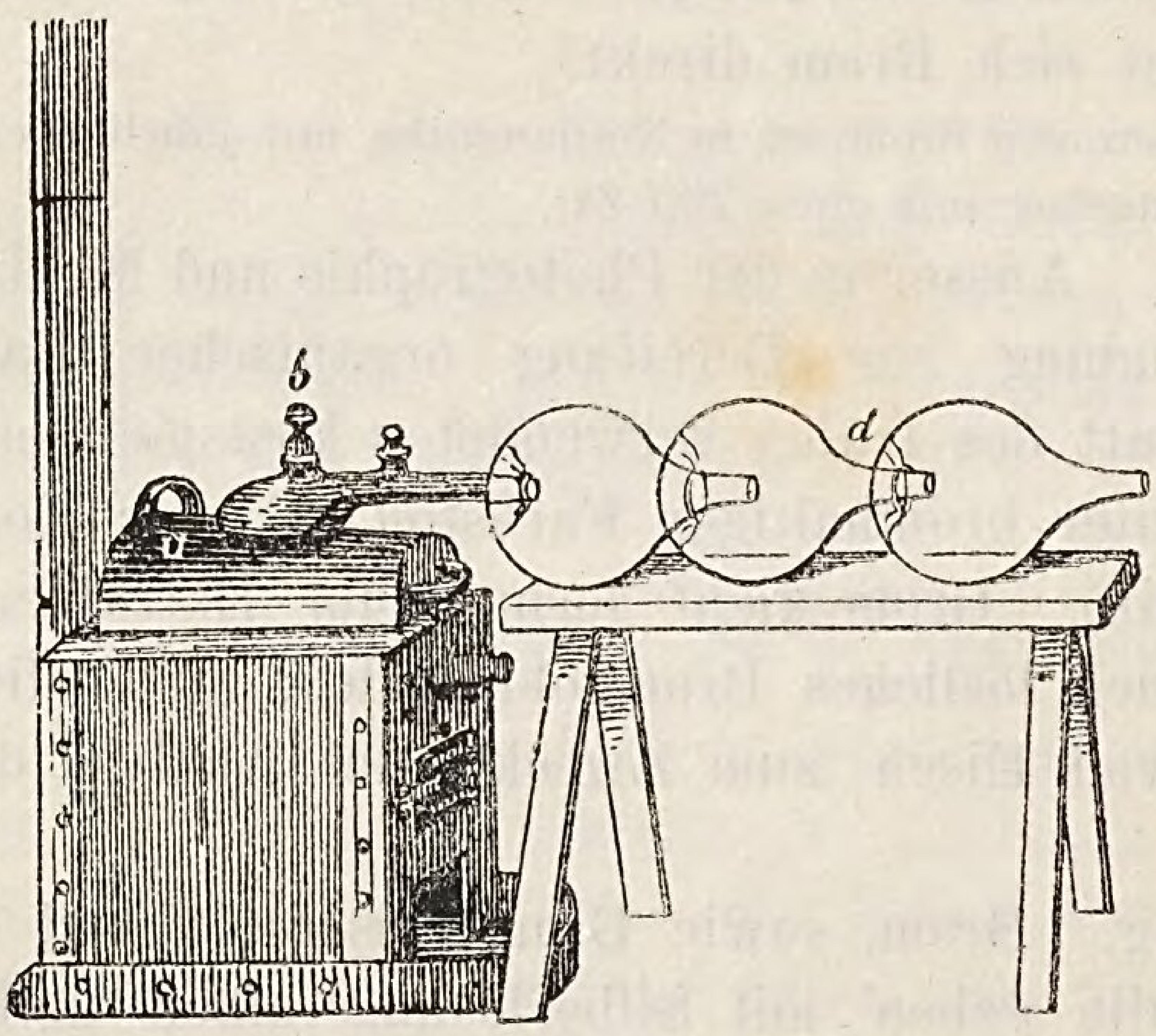


Fig. 4.

ad. II. Auch durch Chlor wird Jod freigemacht, nach der Gleichung $NaJ + Cl = NaCl + J$. Ueberschüssiges Chlor darf nicht verwendet werden, indem sich sonst Chlorjod bilden würde.

Eigenschaften. Jod bildet schwarzgraue Blättchen von 4,9 sp. G., schmilzt bei 114°, siedet bei über 200° und bildet violetten Dampf, der 127 mal schwerer ist als Wasserstoff und zugleich der schwerste aller Dämpfe. Jod färbt die Haut braun, ist giftig und wirkt heftig auf das Drüsensystem. Es braucht gegen 7000 Teile Wasser zur Lösung, welche stark gelb gefärbt erscheint und bleichend wirkt; von Alkohol braucht es 10 Teile zur Lösung (Jodtinktur); sehr leicht gelöst wird es von Jodmetallösungen mit tiefbrauner und von Schwefelkohlenstoff mit rosenroter bis violetter Farbe. Durch letztere Reaktion lassen sich noch die kleinsten Spuren von freiem Jod nachweisen; Stärkmehlkleister wird durch Jod intensiv blau gefärbt.

In den Verbindungen ist Jod ein Analogon zu Chlor und Brom, aber schwächer als diese.

Anwendung. Das Jod dient als wichtiges Arzneimittel und zur Herstellung vieler organischer Farben, wie z. B. von Jodgrün, Jodviolett u. s. w. Die Produktion an Jod beträgt jährlich gegen 3500 Zentner.

Nachweisung. Freies Jod färbt Stärkmehlkleister blau und Schwefelkohlenstoff rosenrot bis violett. Aus Jodmetallen muss für diese Reaktionen das Jod durch Chlor oder Untersalpetersäure erst frei gemacht werden. Silberlösung gibt mit Jod, sowie mit Jodwasserstoff und löslichen Jodmetallen einen gelben Niederschlag von Jodsilber, der in Ammoniak sehr schwer löslich ist. Palladiumchlorürlösung gibt hiemit einen unlöslichen, schwarzen Niederschlag von Jodpalladium.

Fluor. Fl = 19,02.

Vorkommen. Kommt nicht frei in der Natur vor, sondern nur gebunden, besonders als Fluorcalcium im Flussspat; ferner in geringen Mengen in den tierischen Knochen, in den Zähnen, in einigen Pflanzen, in Steinkohlen u. s. w.

Geschichtliches. Ampère nahm zuerst die Existenz eines dem Chlor ähnlichen Elementes in den Fluorverbindungen an. Die Eigenschaft des Flusspates, mit Schwefelsäure versetzt, Glas zu ätzen, erkannte zuerst Schwanhardt in Nürnberg 1670. Der Name Fluor stammt von fluo, ich fliesse ab, da der Flusspat in der Hitze schmilzt.

Darstellung. Die Isolierung des Fluors ist noch nicht sicher geglückt; die wiederholten Behauptungen, es sei den Betreffenden die Gewinnung von Fluor möglich geworden, haben sich nicht bestätigt.

Eigenschaften. Es ist zu vermuten, dass Fluor ein Gas von grösster Affinität ist.

Nachweisung. Die Fluorverbindungen ätzen, mit Schwefelsäure erwärmt, das Glas.

Die vier zuletzt erwähnten Elemente nennt man Salzbildner oder Halogene (von ἅλς Salz und γεννάω ich erzeuge), weil dieselben direkt mit den Metallen Salze bilden.

Zweiwertige Nichtmetalle.

Sauerstoff. O = 16.

Vorkommen. Der Sauerstoff ist das verbreitetste Element in der Natur, so dass derselbe über $^1/_3$ vom Gewicht unseres Planeten beträgt. Er findet sich teils frei in der atmosphärischen Luft zu 21 Proz., teils chemisch gebunden in zahllosen Verbindungen. Gerade die verbreitetsten Stoffe sind sauerstoffhaltige Körper; so beträgt der Sauerstoffgehalt im Wasser 88,88, in der Kieselerde 52, im kohlensauren Kalk 48 Proz. u. s. w.

Geschichtliches. Rein dargestellt wurde derselbe 1774 durch Priestley aus Quecksilberoxyd. Die Sauerstofftheorie wurde 1775 durch Lavoisier begründet.

Darstellung. I. Methoden zur Sauerstoffgewinnung aus solchen Verbindungen, welche nach einmaliger Benützung für weitere Sauerstoffgewinnung erschöpft sind.

a) Durch Elektrolyse des Wassers.
b) Aus chlorsaurem Kalium, $KClO_3$.
c) Aus Braunstein, MnO_2.
d) Aus Braunstein und Schwefelsäure.
e) Aus Salpeter, KNO_3.
f) Aus Schwefelsäure, H_2SO_4.
g) Aus Gips und Quarzsand.

II. Methoden zur Isolierung von Sauerstoff aus der Luft durch Körper, welche theoretisch unendlich oft hiezu benützbar sind.

a) Durch Quecksilber.
b) Durch Baryumoxyd, BaO.
c) Durch Braunstein und Aetznatron.
d) Durch Absorption von Sauerstoff der Luft in Wasser.

ad I a) Durch Elektrolyse des angesäuerten Wassers erhält man am + Pole den Sauerstoff.

ad I b) Das chlorsaure Kalium, $KClO_3$, zerfällt in der Glühhitze nach der Gleichung $KClO_3 = 3O + KCl$. Die Ausbeute beträgt 39 Proz. Sauerstoff. Ein Pfund liefert 4,8 Kubikfuss = gegen 1300 Liter Sauerstoff. Diese Methode ist die bequemste und wird gegenwärtig in den Laboratorien fast ausschliesslich angewendet. Durch Zusatz von Kupferoxyd oder Braunstein wird die gleichmässige Zersetzung des chlorsauren Kaliums wesentlich erleichtert, indem im ersteren

Falle bei 230°, im letzteren bei 200° schon die Zerlegung erfolgt.

ad I c.) Wird das Mineral Braunstein in der schmiedeisernen Flasche a (Fig. 5) geglüht, so zerfällt dasselbe nach

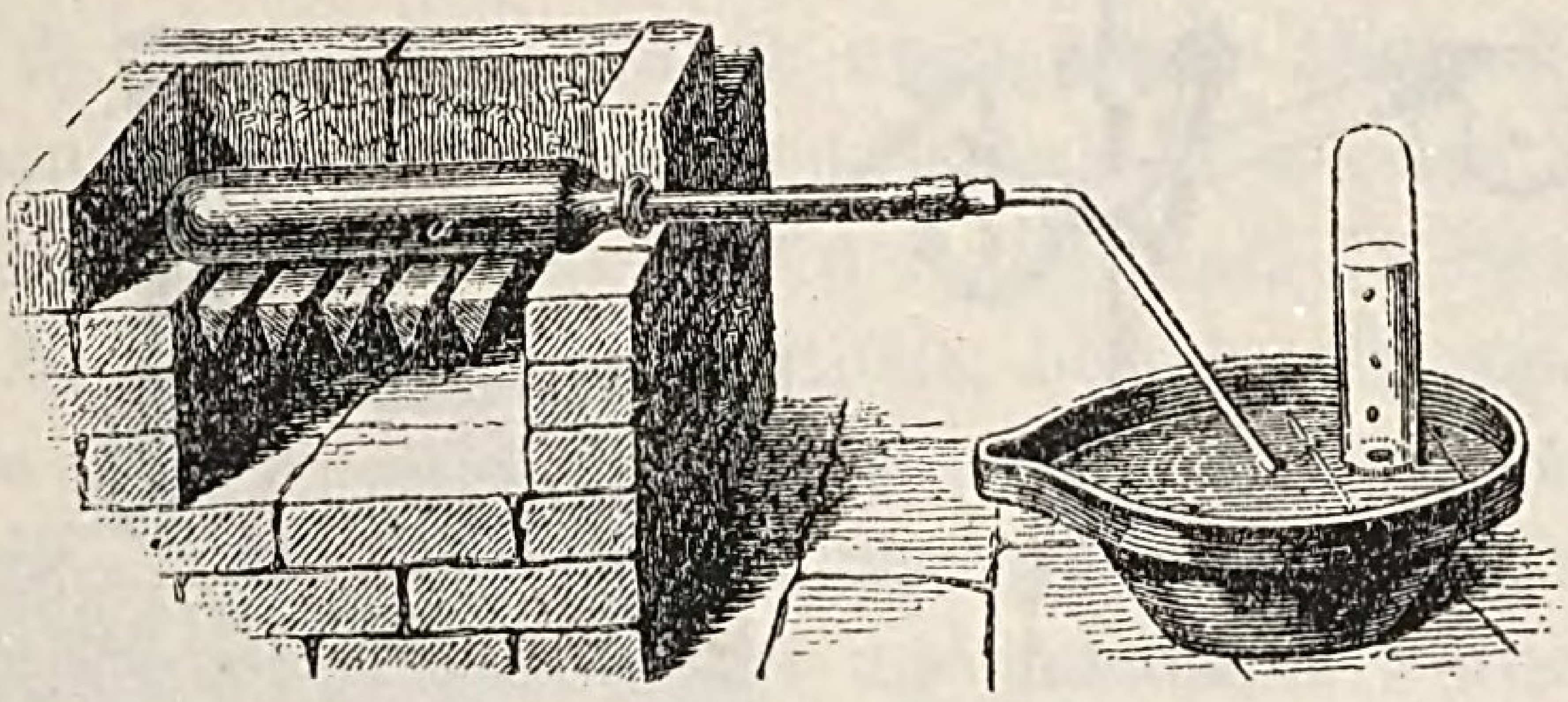


Fig. 5.

der Gleichung $3\,MnO_2 = Mn_3O_4 + 2\,O$ (Manganoxyduloxyd.). Die Ausbeute beträgt über 12 Proz.

ad I d.) Kocht man Braunstein mit Schwefelsäure, so bildet sich schwefelsaures Mangan und Sauerstoff, nach der Gleichung $MnO_2 + H_2SO_4 = MnSO_4 + H_2O + O$. Die Ausbeute beträgt über 18 Proz.

ad I e.) Erhitzt man den Salpeter bis zur beginnenden Rotglut, so zersetzt er sich nach der Gleichung $KNO_3 = KNO_2 + O$, (salpetrigs. Kalium), und liefert hiebei 16 Proz. Sauerstoff. Stärker erhitzt zerfällt der Salpeter nach der Gleichung $2\,KNO_3 = K_2O + 5\,O + 2\,N$, (Kaliumoxyd) wodurch 40 Proz. Sauerstoff und 14 Proz. Stickstoff frei werden. Man erhält also einen mit Stickstoff verunreinigten Sauerstoff.

ad I f.) Lässt man Schwefelsäure in mit Ziegelsteinen ausgefütterte, weissglühende Röhren tropfen, so zersetzt sich dieselbe nach der Gleichung $H_2SO_4 = H_2O + SO_2 + O$. Die Verbindung SO_2 heisst Schwefligsäureanhydrid und ist ein in Wasser sehr leicht lösliches Gas, so dass dieselbe hiedurch entfernt werden kann, wonach reiner Sauerstoff verbleibt. Die Ausbeute beträgt 16 Proz.

ad I g.) Glüht man Gips (d. i. schwefelsauren Kalk) mit Quarzsand (d. i. Kieselsäureanhydrid), so bildet sich kieselsaurer Kalk unter Freiwerden von Schwefelsäure, welch letztere in Folge der Glühhitze sich zersetzt in Schwefligsäureanhydrid und Sauerstoff, und nach I f. weiter behandelt wird.

ad II a.) Kocht man Quecksilber bei Zutritt der Luft, so bildet es allmälig durch Sauerstoffaufnahme ein rotes Pulver von Quecksilberoxyd. Füllt man die Retorte a (Fig. 6) mit

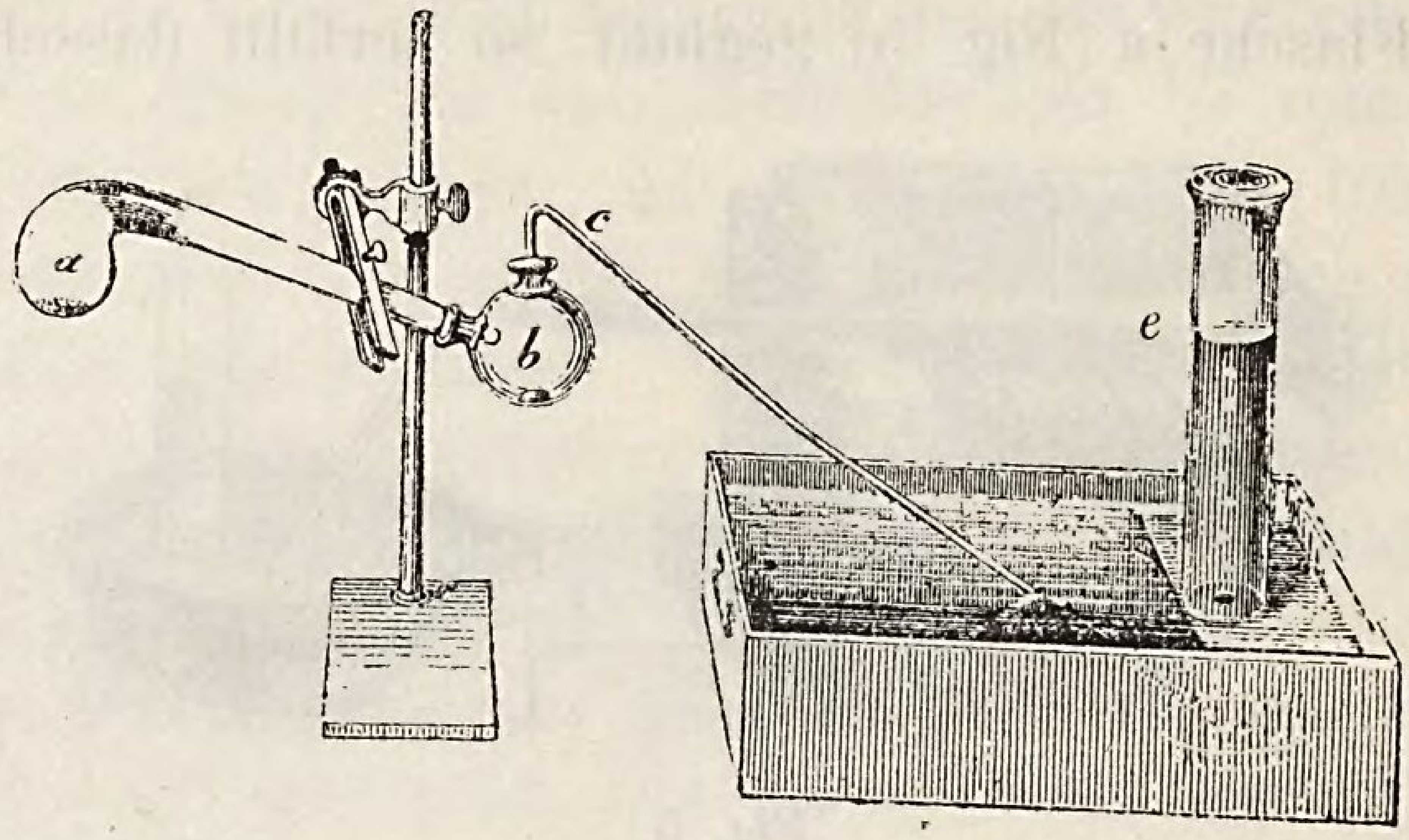


Fig. 6.

Quecksilberoxyd und erhitzt sie, so zerfällt diese Verbindung in ihre Elemente $HgO = Hg + O$. Der Quecksilberdampf kondensiert sich in der Vorlage b als flüssiges Quecksilber, während in e über 7 Proz. Sauerstoff gewonnen werden. Das in b erhaltene Quecksilber kann ferner wieder in Quecksilberoxyd verwandelt werden.

ad II b) Leitet man über mässig erhitzten Baryt, BaO, kohlensäurefreie Luft, so oxydiert sich derselbe zur Verbindung $Ba O_2$, Baryumsuperoxyd. Stärker erhitzt zerfällt aber letztere nach der Gleichung $Ba O_2 = Ba O + O$, wobei wieder Baryt und gegen 10 Proz. Sauerstoff gewonnen werden. Dieser Baryt lässt sich wieder durch Sauerstoff der Luft zu Baryumsuperoxyd oxydieren. Nach mehrmaliger Benützung sintert jedoch Baryt zusammen und nimmt dann nur noch träge den Sauerstoff auf.

ad II c) Diese Methode wurde 1866 von Tessié du Motay zur fabrikmässigen Darstellung von Sauerstoff eingeführt. In grossen Retorten werden je 9 Zentner eines Gemenges von 1 Teil Braunstein und $^1/_2$ Teil Natron zum Glühen erhitzt und 15 Minuten lang Luft durchgeleitet, wobei Oxydation zu $Na_2 Mn O_4$, (mangansaurem Natron), stattfindet. Leitet man nun 10 Minuten lang Wasserdampf durch diese Retorten, so zerfällt $Na_2 Mn O_4$ nach der Gleichung $2 Na_2 Mn O_4 = 2 Na_2 O + \underset{\text{(Manganoxyd)}}{Mn_2 O_3} + 3 O$, so dass also Sauerstoff gewonnen wird. Der bleibende Rückstand in den Re-

torten wird durch Luftdurchleiten wieder zu Na_2MnO_4 oxydiert, dann Wasserdampf durchgeleitet u. s. w. In Paris, in Wien, in New-York wurde nach dem Tessiéschen Verfahren Sauerstoff bereitet, wobei 1 Kubikmeter nur zu $^1/_3$ Franc zu stehen kam.

ad IId) Diese von Mallet angegebene Methode beruht darauf, dass Wasser leichter den Sauerstoff als den Stickstoff der Luft absorbiert. Während die atm. Luft 79 Proz. Stickstoff und 21 Proz. Sauerstoff enthält, besteht die vom Wasser absorbierte aus 67 Proz. Stickstoff und 33 Proz. Sauerstoff. Mittelst der Luftpumpe kann das vom Wasser absorbierte sauerstoffreichere Gas evakuiert und gewonnen werden; leitet man dasselbe ein zweites Mal in Wasser und evakuiert wieder, so enthält das so gewonnene Gas 53 Proz. Stickstoff und 47 Proz. Sauerstoff, und nach 8 maliger Wiederholung dieses Verfahrens 3 Proz. Stickstoff und 97 Proz. Sauerstoff.

Im Prinzip ist zwar diese Methode theoretisch völlig begründet; die praktische Ausführung im Grossen dürfte jedoch an Schwierigkeiten scheitern, da 100 Vol. Wasser von 10° nur 3 Vol. Sauerstoff absorbieren.

Die hier erwähnten Methoden der Sauerstoffdarstellung liessen sich zwar um viele noch vermehren, es dürften jedoch die besprochenen genügen.

Eigenschaften. Der Sauerstoff ist ein farbloses Gas ohne Geruch und Geschmack, 16 mal schwerer als Wasserstoff, also $^{16}/_{14,5} = 1,1$ mal schwerer als die atm. Luft. Durch einen Druck von 320 Atmosphären bei — 110°, sowie durch 225 Atmosphärendruck bei — 135,8° und plötzlicher Expansion ging Sauerstoff in den flüssigen Zustand über. In Wasser ist derselbe schwer löslich, indem 100 Vol. Wasser bei 10 bis 15° nur 3 Vol. Sauerstoff auflösen.

Eingeatmet steigert reiner Sauerstoff die Pulsfrequenz sowie das Wärmegefühl und wurde mit Erfolg bei Krankheiten der Respirationsorgane benützt.

Der Sauerstoff verbindet sich mit allen Elementen, nur von dem bis jetzt noch nicht isolierten Fluor ist keine Sauerstoffverbindung bekannt. Den Prozess der Verbindung mit Sauerstoff nennt man Oxydation; derselbe ist immer von Wärmeentwicklung begleitet. Erfolgt die Oxydation rasch, so entsteht eine so bedeutende Temperaturerhöhung, dass

Erglühen stattfindet, z. B. beim Verbrennen von Eisen in Sauerstoff. Bei langsamer Oxydation dagegen ist die Temperaturerhöhung nicht merklich, z. B. beim Rosten des Eisens. Verbindet sich ein Körper unter Lichtentwicklung mit Sauerstoff, so nennt man diesen Prozess der Oxydation Verbrennung. In reinem Sauerstoff verlaufen die Verbrennungserscheinungen viel lebhafter als in der Luft, welche nur zu $^1/_5$ aus Sauerstoff besteht. So bricht ein in der Luft nur glimmender Holzspan in reinem Sauerstoff in helle Flammen aus; Phosphor, Schwefel, Kohle, Eisen u. s. w. verbrennen, entzündet, darin mit grossem Glanze.

Ein wichtiges Problem war vor kurzer Zeit die Sauerstoffbeleuchtung, welche früher nur in der Form des Drummondschen Kalklichtes bekannt, seit 1870 von Tessié so abgeändert wurde, dass nun der glühende Kohlenstoff, aus Kohlenwasserstoffen abgeschieden, als Lichtträger verwendet wurde. Tessié leitete in an schweren Kohlenwasserstoffen reiches Leuchtgas Sauerstoff ein, wodurch der ausgeschiedene Kohlenstoff beim Verbrennen zur Weissglut erhitzt wurde. Die Kosten dieser Beleuchtung waren jedoch sehr bedeutend, so dass dieselbe durch das elektrische Licht jetzt ganz verdrängt worden ist.

Damit ein brennbarer Körper verbrennen kann, muss er auf eine gewisse Temperatur erhitzt sein, bei welcher er sich von selbst mit dem Sauerstoff verbindet. Diese Temperatur nennt man die Entzündungstemperatur, welche für verschiedene Körper sehr verschieden ist. So gibt es selbstentzündliche, wie Phosphorwasserstoff, leicht entzündliche, wie Phosphor, und schwerentzündliche, wie Eisen. Damit entzündete Körper fortbrennen können, ist nötig, dass durch den Oxydationsprozess von selbst die Entzündungstemperatur derselben mindestens erhalten bleibt; wird die Temperatur darunter herabgedrückt, so muss der brennende Körper verlöschen, wodurch sich z. B. das Ausblasen einer brennenden Kerze erklärt. Auch die Davy'sche Sicherheitslampe der Bergwerke beruht hierauf, indem das die Flamme umgebende Drahtnetz durch starkes Wärmeleitungs- und Strahlungsvermögen die Fortpflanzung der Flamme nach aussen verhindert, wenn die Lampe in ein explosibles Gemeng von Grubengas mit atm. Luft kommt.

Brennbare Gase und Dämpfe zeigen beim Verbrennen

eine Erscheinung, welche man Flamme nennt; eine Flamme ist eine nur an der äussersten Schichte, wo die Berührung mit Sauerstoff stattfindet, brennende Gassäule. Auch die Flamme einer Kerze, einer Lampe, des Holzes, der Steinkohle u. s. w. wird von gasförmigen Zersetzungsprodukten gebildet. Bei der Verbrennung von Kohle und Kohlenstoffhaltigen Körpern entsteht als Oxydationsprodukt Kohlensäureanhydrid, CO_2. Dasselbe Oxydationsprodukt liefert auch der Atmungsprozess. Das Wesen desselben besteht in der Aufnahme von Sauerstoff durch den Körper und in der Abgabe von Kohlensäuregas, welches aus den Bestandteilen des Blutes und der Gewebe gebildet wird. Die ausgeatmete Luft enthält 4,3 Proz. Kohlensäuregas. Der Atmungsprozess ist eine langsame Oxydation oder Verbrennung, von welcher auch die tierische Wärme herrührt; so ist die Blutwärme z. B. des Menschen 37^0, des Kanarienvogels $43,9^0$, des Haifisches 25^0, der Forelle $14,4^0$ u. s. w.

Der Sauerstoff ist ferner noch die Bedingung des Verwesungsprozesses, bei welchem die organischen Substanzen einer langsamen Oxydation unterliegen; der Kohlenstoff derselben oxydiert sich auch hiebei zu Kohlensäure.

Die drei wichtigen in der Natur sich stets vollziehenden Prozesse der Verwesung, des Atmens und der Verbrennung liefern somit ein und dasselbe Oxydationsprodukt, nämlich Kohlensäure.

Oxydieren sich die Metalle, so entstehen meistens basische Metalloxyde; so gibt Blei, bei Zutritt der Luft erhitzt, das Bleioxyd, Kupfer das Kupferoxyd u. s. w. Diesen Prozess der Oxydation der Metalle nannte man früher das Verkalken der Metalle und die Oxyde Metallkalke.

Das Verbrennen der brennbaren Körper und das Verkalken der Metalle erklärt man jetzt als einen Oxydationsprozess, als ein Verbinden mit Sauerstoff. Diese sogenannte Sauerstofftheorie ist seit 1775 durch Lavoisier aufgestellt. Derselben ging voraus die phlogistische. Diese wurde, wie schon bei der Geschichte der Chemie bemerkt, in der Mitte des siebzehnten Jahrhunderts durch Becher aufgestellt und durch Stahl vollendet. Dieselbe nimmt an:

Es existiert ein brennbarer, hypothetischer Stoff, Phlogiston genannt, der in grösserer oder geringerer Menge oder

auch gar nicht in den verschiedenen Körpern enthalten ist, und denselben ihre Eigenschaften verleiht; durch Hitze wird er aus denselben entfernt, wodurch sie ihre ursprünglichen Eigenschaften verlieren.

So sind die brennbaren Körper, wie Kohle, Schwefel, Phosphor, sehr reich an Phlogiston, während die Metalle eine geringere Menge enthalten. Bei dem Erhitzen der Metalle entweicht ihr Phlogiston und es bleibt zurück der Metallkalk, jetzt Metalloxyd genannt. So soll also z. B. das Blei bestehen aus Phlogiston und Bleikalk; wird das Blei erhitzt, so entweicht dessen Phlogiston und es bleibt der Bleikalk zurück. Die unverbrennlichen Stoffe, wie die Erden u. s. w., enthalten kein Phlogiston. Werden dephlogistisierte, d. h. durch die Hitze ihres Phlogistons beraubte Stoffe, mit an Phlogiston reichen Körpern, z. B. mit Kohle, erhitzt, so nehmen sie wieder Phlogiston auf und werden die ursprünglichen Stoffe. So gibt der Bleikalk, mit Kohle erhitzt, wieder metallisches Blei.

Elemente waren somit die im Feuer unveränderlichen Körper, wie die Erden, die Metallkalke und die Verbrennungsprodukte, z. B. die durch Verbrennen von Phosphor entstehende wasserfreie Phosphorsäure. Die Metalle und die brennbaren Körper waren Verbindungen derselben mit Phlogiston. So wurde z. B. das Blei als eine Verbindung von Bleikalk mit Phlogiston, der Phosphor als eine Verbindung von wasserfreier Phosphorsäure mit Phlogiston betrachtet. Gar nicht stimmte jedoch diese Theorie mit den beobachteten Gewichtsverhältnissen; denn besteht das Blei aus Bleikalk und Phlogiston, so muss Blei bei dem Verkalken an Gewicht abnehmen, da es ja Phlogiston verlieren soll. Der einfachste Versuch zeigt aber das Gegenteil, indem das Blei bei dem Verkalken an Gewicht nicht ab- sondern zunimmt. Verwandelt sich umgekehrt der Bleikalk durch Aufnahme von Phlogiston in Blei, so müsste das Blei schwerer sein als der verwendete Bleikalk. Der Versuch lehrt aber auch hier das Gegenteil.

Die phlogistische Theorie wurde gestürzt 1775 durch Lavoisier, welcher nachwies, dass die Metalle bei dem Verkalken an Gewicht zunehmen, und dass das ein Jahr zuvor entdeckte Gas (nämlich der Sauerstoff) die Ursache der Metallverkalkung und der Verbrennung der brennbaren Körper ist, wodurch

Verbindungen mit Sauerstoff entstehen. Da die brennbaren Körper, wie Schwefel, Phosphor, Kohle, durch Verbindung mit dem neu entdeckten Gase saure Produkte lieferten, so gab Lavoisier diesem Gase den Namen Sauerstoff, und die Metallkalke wurden von nun an Metalloxyde genannt.

Was man früher als ein Austreiben von Phlogiston ansah, heisst nun Oxydation, und was man früher als eine Aufnahme von Phlogiston erklärte, nennt man jetzt Reduktion oder Befreiung von Sauerstoff.

Unter Reduktion versteht man Trennung von Sauerstoff, z. B. die Verwandlung von Bleioxyd in Blei. Die wichtigsten Reduktionsmittel sind Kohle und Wasserstoff in der Glühhitze, wobei ersteres Kohlenoxyd, CO, letzteres Wasserdampf, H_2O, bildet. Besonders kräftige Reduktionsmittel sind Kalium und Natrium.

Eine teilweise Sauerstoffentziehung nennt man häufig auch Desoxydation, z. B. die Ueberführung von Eisenoxyd, Fe_2O_3, in Eisenoxydul FeO.

Der Sauerstoff tritt noch in einer allotropischen Modifikation, d. h. mit anderen Eigenschaften begabt, auf als sogenanntes

Ozon.

Im reinen Zustand ist dasselbe noch nicht bekannt, man kann nur O oder Luft mehr oder minder stark ozonisieren. Ozon ist im Vergleich zum gewöhnlichen Sauerstoff eine weit kräftigere, daher auch aktive genannte Modifikation; sie entsteht unter Verdichtung von 3 auf 2 Volumina. Ozon bildet sich bei starken elektrischen Entladungen in reinem Sauerstoff, während in atm. Luft hauptsächlichst Untersalpetersäure, NO_2, sowie etwas Uebersalpetersäure, NO_3 (?), entsteht.

Auch bei der Elektrolyse des Wassers tritt ozonhaltiger Sauerstoff auf.

Ferner bildet sich Ozon bei langsamen Oxydationsprozessen, wie beim Liegen von feuchtem Phosphor an der Luft, in diesem Falle unter Entstehung zahlreicher anderer Verbindungen.

Auch bei dem Verdunsten des Wassers oder ätherischer Öle an der Luft tritt Ozon auf, ferner bei Einwirkung von Schwefelsäure auf übermangansaures Kalium.

Das Ozon besitzt einen starken Geruch, (daher sein Name von ὄζειν, riechen), reizt beim Atmen wie Chlor, wirkt kräftig oxydierend und bleichend auf organische Farbstoffe, z. B. auf Indigo. Während gewöhnlicher Sauerstoff aus Jodkalium kein Jod frei macht, ist Ozon hiezu im stande; das frei gewordene Jod lässt sich dann durch die Bläuung von Stärkmehlkleister erkennen. Es bildet somit befeuchtetes Jodkaliumkleisterpapier ein sogenanntes Ozonometer, indem aus der Intensität der Bläuung auf eine grössere oder kleinere Ozonmenge geschlossen werden kann.

Auf faulende Stoffe wirkt Ozon kräftig oxydierend und zerstörend ein; man findet deshalb auch in einer Zimmerluft nie Ozon, sondern nur im Freien, besonders in der Nähe grösserer Gewässer oder über feuchtem Boden.

Durch Erhitzen verwandelt sich Ozon unter Volumvergrösserung in gewöhnlichen Sauerstoff.

Das Ozon wurde 1840 von Schönbein entdeckt.

Schwefel. S = **32,06** (abgerundet 32.)

Vorkommen. Findet sich sehr verbreitet in der Natur, teils im freien Zustand, teils in chemischen Verbindungen. Der gediegene Schwefel findet sich hauptsächlich in der über der Kreide liegenden Tertiärgruppe, reichlich in Sizilien; ferner in der Romagna, in Kroatien, Spanien, Ägypten u. s. w. Chemisch gebunden findet sich der Schwefel a) in den Schwefelmetallen, wie in dem Eisenkies, Kupferkies, in der Zinkblende, im Bleiglanz u. s. w. b) in den schwefelsauren Salzen, wie im Gips (schwefelsauren Kalk), im Schwerspat (schwefelsauren Baryt), in dem Kieserit (schwefelsaurer Magnesia) u. s. w. c) in den schwefelhaltigen organischen Stoffen, wie im Eiweiss, in den Haaren und dergleichen d) in den Schwefelwasserstoff haltigen Schwefelwassern.

Geschichtliches. Schon Homer erwähnt den Schwefel als Räucherungsmittel. Nach Stahl besteht Schwefel aus Schwefelsäure und Phlogiston. Von Lavoisier wurde der Schwefel zuerst als ein Element betrachtet.

Gewinnung. Der gediegene Schwefel wird hauptsächlichst in Sizilien gewonnen.

Dortselbst sind 275 Schwefelbergwerke. In der Romagna wird gleichfalls Schwefel in 20 Bergwerken gefördert. Die Gesamtproduktion an Schwefel beträgt 8 Millionen Zentner im Werte von 40 Millionen Fr. In Sizilien wird die Schwefelgewinnung auf einem Flächenraum von 170 km

Länge und 90 km Breite betrieben. Der Schwefel findet sich in mergelartigen Thonlagern und im Gips in einer Mächtigkeit von gegen 40 Meter.

Die Befreiung des Schwefels vom Gestein geschieht in den sogenannten Calcaroni (Fig. 7). Dieselben fassen 1700 bis 5500 Zentner Material. Der

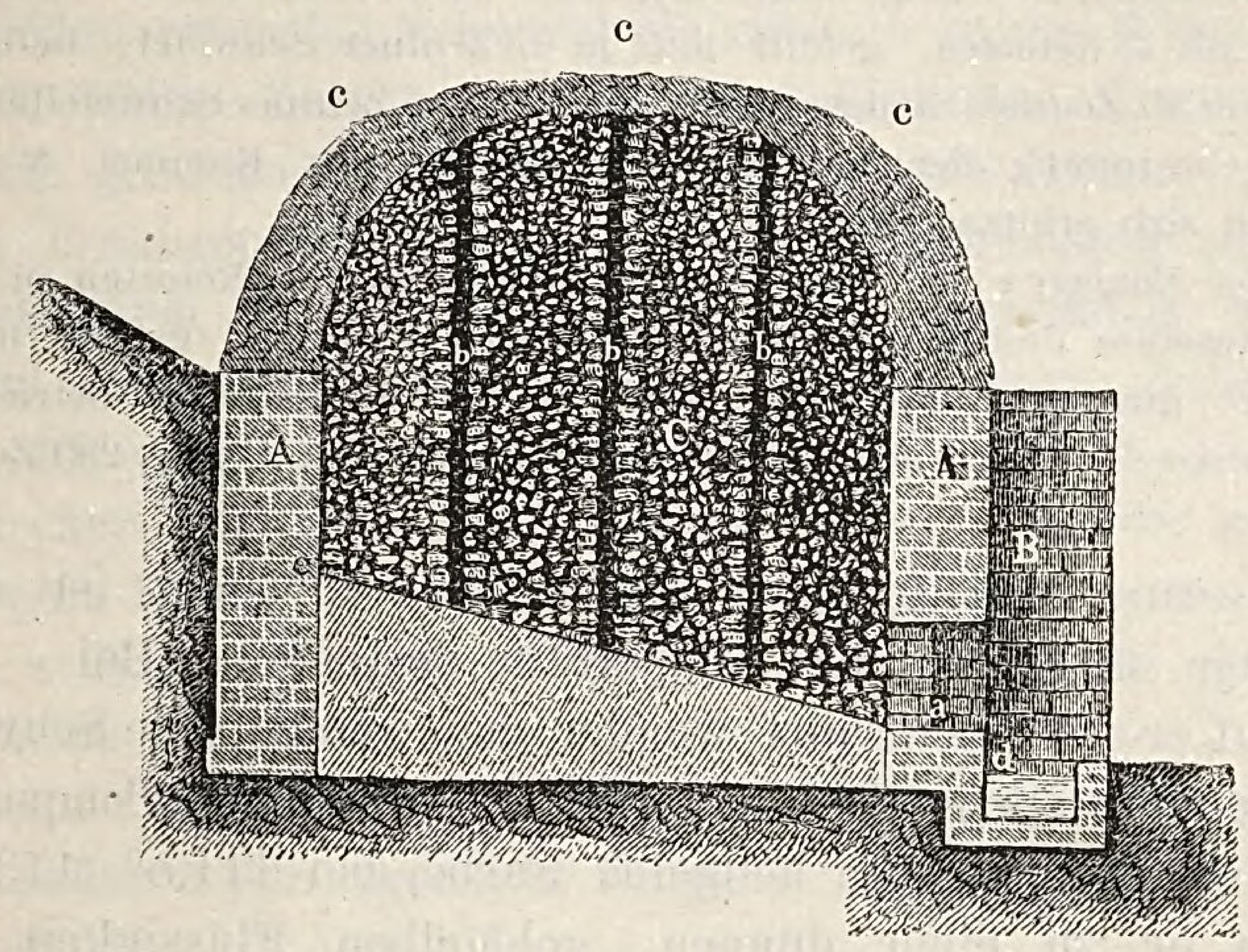


Fig. 7.

Schwefel des etwa 25 prozentigen Minerals wird durch die Feuergassen b b b entzündet, und der über dem Mauerwerk A A offene Ofen mit den Rückständen der vorhergehenden Operationen c c c bedeckt. Durch die erzeugte Wärme kommt der Schwefel in das Schmelzen und sammelt sich auf dem geneigten Boden c a, solange die Oeffnung a mit Steinen und Gipsmörtel verschlossen ist. Durch diese Oeffnung a wird von Zeit zu Zeit der geschmolzene Schwefel in die Grube d abgelassen. Der Brand dauert gegen drei Monate.

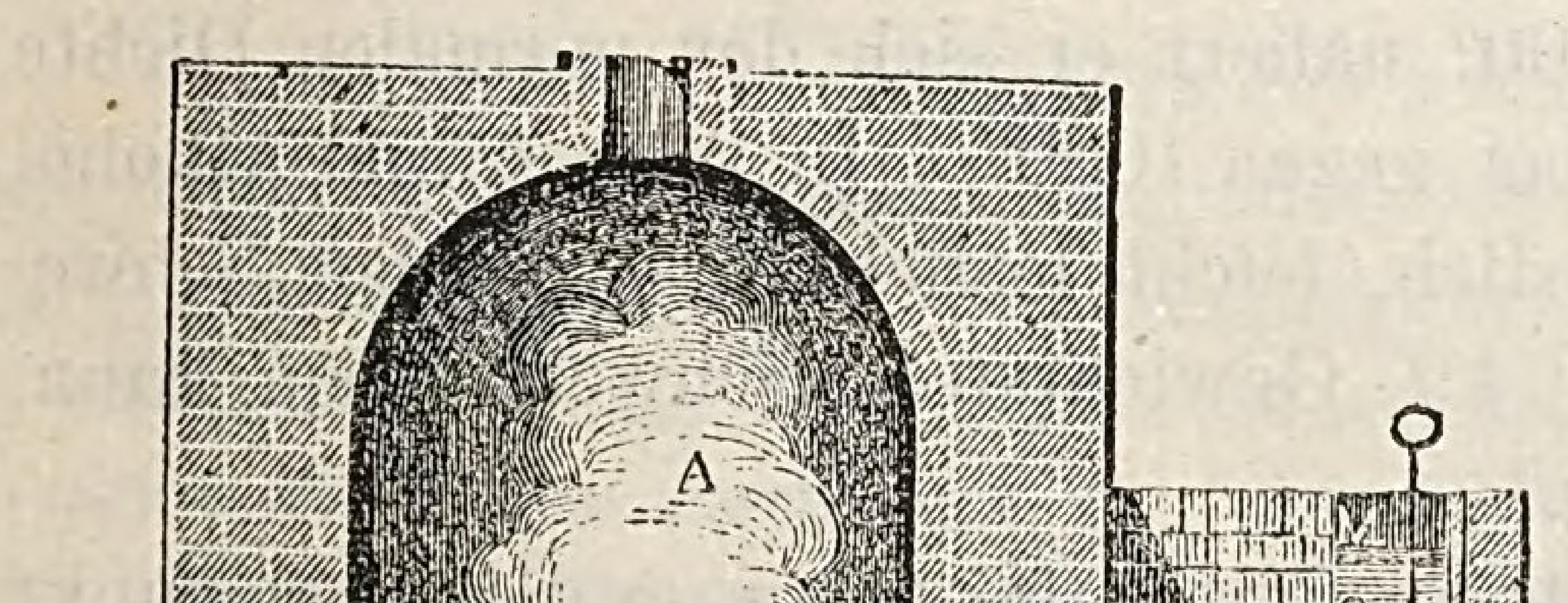


Fig. 8.

Vom Schwefel des Materials werden $^2/_3$ bis $^3/_5$ gewonnen. Die Gewinnung von Schwefel aus den Kiesen hat jetzt nur geringe Bedeutung, da dieselben gewöhnlich zur Erzeugung der englischen Schwefelsäure benützt werden. Beim Erhitzen in Retorten gibt der Schwefelkies, Fe S_2, die kleinere Hälfte seines Schwefelgehalts ab.

Reinigung. Der Hauptsitz des Schwefelraffinierens ist in Marseille. Der in M geschmolzene Rohschwefel (Figur 8) gelangt in die Retorte G und wird

dort zum Sieden erhitzt. Die Schwefeldämpfe werden in die grosse Kammer A geleitet, woselbst sie sich zunächst zu Schwefelblumen verdichten. Erwärmen sich die Mauern dieser Kammer auf über 111°, so sammelt sich am Boden geschmolzener Schwefel S, der durch o abgelassen und gewöhnlich in Stangenform gegossen wird. Ein solcher Destillierapparat mit 2 Retorten, gefüllt mit je 6 Zentner Schwefel, liefert in 24 Stunden 36 Zentner Stangenschwefel oder nur 6 Zentner Schwefelblumen, da zur Gewinnung der letzteren die Mauern der Kammer A nicht wesentlich sich erhitzen dürfen.

In der Romagna wird der Schwefel in gusseisernen Retorten in Form eines Ellipsoides destilliert; 24 bis 32 solcher Retorten, gefüllt mit je 9 Zentner grauem Rohschwefel, sind im kontinuierlichen Betrieb; in 8 Stunden ist der Schwefel abdestilliert, so dass per Tag 216 bis 290 Zentner raffinierter Schwefel gewonnen werden.

Eigenschaften. Die Farbe des Schwefels ist desto heller, je niedriger die Temperatur desselben. Bei — 50° erscheint er nahezu farblos, wie der chemisch gefällte Schwefel, die sogenannte Schwefelmilch. Bei gewöhnlicher Temperatur besitzt er die bekannte hellgelbe Farbe, bei 111,5° (113,5°?) schmilzt er zu einer dünnen, goldgelben Flüssigkeit, bei stärkerem Erhitzen wird er dunkler und bei 200 bis 220° so zähflüssig, dass er nicht mehr giessbar ist, bei 300° wird er wieder dünnflüssiger, bleibt aber dunkel und siedet bei 440° (448°?), wobei er sich in braunroten Dampf verwandelt. Der Schwefeldampf besitzt bei dem Siedepunkt des Schwefels noch nicht die normale Dichte, er ist nämlich nicht 32, sondern $3 \times 32 = 96$ mal schwerer als Wasserstoff; erst bei Temperaturen über 700° nähert er sich der normalen Dichte und erreicht dieselbe bei gegen 1000°. In Wasser und Alkohol ist der Schwefel unlöslich, leicht löslich in siedendem Schwefelkohlenstoff, welcher $1^1/_2$ Gewichtsteile Schwefel lösen kann, sowie in Chlorschwefel.

Er entzündet sich an der Luft, bevor er den Siedepunkt erreicht hat, und verbrennt zu Schwefligsäureanhydrid, SO_2.

Mit den Metallen verbindet er sich leicht; einige derselben, wie Kupfer, verbrennen im Schwefeldampf, ähnlich wie Eisen im Sauerstoff.

Der Schwefel kommt in zwei krystallisierten und in einer amorphen Modifikation vor. Er krystallisiert 1) in hellgelben rhombischen Oktaedern. Diese Form zeigt der natürliche gediegene Schwefel, der sublimierte und der aus einer Lösung in Schwefelkohlenstoff auskrystallisierte. 2) In schiefen rhom-

bischen Säulen von braungelber Farbe. Diese Form zeigt der geschmolzene Schwefel nach dem Erkalten; sie hält sich jedoch nicht und geht in die erstere Form nach einiger Zeit über.

Der amorphe Schwefel wird erhalten, indem man bis fast zum Sieden erhitzten Schwefel plötzlich in kaltes Wasser giesst, wodurch keine Zeit zu einer krystallinischen Lagerung der Moleküle gelassen ist. Derselbe bildet eine Gummi ähnliche, weiche, braunrote Masse, die in Schwefelkohlenstoff zum guten Teil unlöslich ist. Nach einiger Zeit verwandelt sich der amorphe Schwefel wieder in den gewöhnlichen gelben. Das sp. G. des oktaedrischen Schwefels ist 2,04 (2,07?), des schiefrhombischen 1,96 und des amorphen 1,95.

Durch Kochen von Schwefel mit den Lösungen der starken Basen, z. B. mit Kaliumhydroxyd, löst sich derselbe mit braunroter Farbe auf, indem sich höhere Schwefluugsstufen, wie fünffach Schwefelkalium, $K_2 S_5$, bilden. Aus diesen Lösungen fällt beim Ansäuern fein verteilter Schwefel als sogenannte Schwefelmilch nieder.

Anwendung. Der Schwefel dient zur Fabrikation der Schwefel- und Zündhölzer, zur Schiesspulverbereitung, zur Schwefelsäuregewinnung, zum Schwefeln beim Bleichen und zu weiteren zahllosen Zwecken. Schwefelmilch ist ein pharmazeutisch viel verwendetes Präparat.

Selen. Se = 78,98 (abgerundet 79).

Vorkommen. Gehört zu den seltneren Elementen; findet sich verbunden mit Metallen, besonders als Selenblei; in geringerer Menge in den Schwefel- und Kupferkiesen.

Geschichtliches. Wurde 1817 von Berzelius entdeckt in dem Schlamme, welcher sich bei der Darstellung der Schwefelsäure aus Fahluner Schwefelkies in den Bleikammern absetzte; derselbe gab diesem Elemente den Namen Selen von σελήνη, Mond.

Darstellung. Sind die zur Schwefelsäurefabrikation verwendeten Kiese selenhaltig, so gelangt beim Rösten derselben schweflige Säure und selenige Säure in die Bleikammer, wodurch sich Schwefelsäure und Selen bilden, welch letzteres bis zu 10 Proz. in dem abgesetzten Schlamme der Bleikammer ausmachen kann.

Auch in den Kondensatoren der Salzsäuregewinnung bildet sich manchmal Selenschlamm, der bis zu 45 Proz. Selen enthält. In einer Salzsäure wurden schon 25 mgr. und in einer Kammersäure der Schwefelsäurefabriken sogar 34 mgr. Selen im Liter gefunden.

Der gesammelte Selenschlamm wird mit Salpeter geschmolzen und aus der wässerigen Lösung durch schweflige Säure das Selen als rotes Pulver gefällt.

Eigenschaften. Selen ist gewöhnlich eine amorphe, bleigraue Masse von metallischem Glanz, von 4,2 sp. G. Im feinverteilten Zustand, wie es aus Lösungen gefällt erhalten wird, bildet es ein rotes Pulver. Wird das Selen längere Zeit auf 80° erwärmt, so geht es unter starker Wärmeentwicklung in krystallinisch-körniges über von 4,8 sp. G., und leitet nun die Elektricität in der Weise, dass der Widerstand im Leitungsvermögen des Selens sich vermindert, wenn es dem Lichte ausgesetzt ist; eine Anwendung dieses Umstandes liegt dem Selenphotometer zu Grunde. Am stärksten wirksam sind die roten Lichtstrahlen.

Das Selen schmilzt bei 217° und siedet bei 665°; es verbrennt an der Luft mit schön blauer Flamme zu Selenigsäureanhydrid, $Se\,O_2$, unter Verbreitung eines eigentümlichen, an faule Rettige erinnernden Geruches.

Tellur. Te = 125.

Vorkommen. Gehört zu den seltensten Elementen; findet sich zwar auch gediegen, jedoch meistens gebunden an Gold, Silber, Blei, Wismut u. s. w.

Geschichtliches. Das gediegene Tellur wurde von den früheren Mineralogen als aurum paradoxum bezeichnet. Es wurde 1782 von Müller von Reichenstein für ein Metall erklärt und von Klaproth und Berzelius näher untersucht.

Darstellung. Schmilzt man die Tellurerze mit Soda und Schwefel, so entsteht Tellurnatrium und Schwefelnatrium. Setzt man nun die Lösung derselben der Luft aus, so scheidet sich Tellur ab.

Eigenschaften. Es ist ein weisses, metallähnliches Element, schmilzt bei etwa 500°, verbrennt an der Luft mit blauer Flamme unter Verbreitung schwach sauer riechender Dämpfe. In chemischer Beziehung hat es in seinen Verbindungen grösste Ähnlichkeit mit denen des Schwefels und Selens.

Dreiwertige Nichtmetalle.

Stickstoff. N = 14,03. (abgerundet 14.)

Vorkommen. Derselbe gehört zu den verbreitetsten Elementen; findet sich zu 79 Volumprozent frei in der atm. Luft

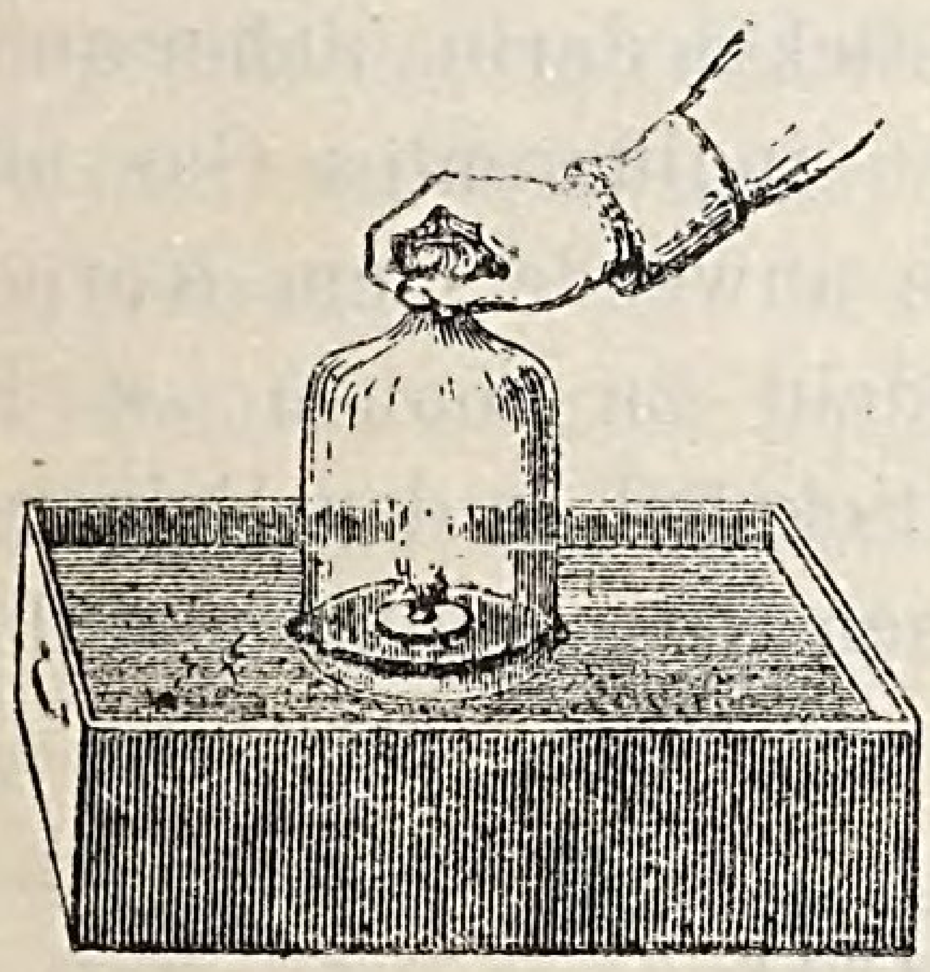
und chemisch gebunden in zahlreichen Verbindungen, besonders im Salpeter, in den Ammoniaksalzen und in den tierischen Stoffen.

Geschichtliches. Rutherford erkannte 1772, dass in der Luft ein den Atmungsprozess nicht unterhaltender Bestandteil ist; Scheele und Lavoisier zeigten die Zusammensetzung der atm. Luft und hiemit die Natur des Stickstoffs.

Darstellung. I. Aus der atm. Luft durch Entfernung des Sauerstoffs:
- a) durch brennende Körper,
- b) durch glühende Metalle,
- c) durch bei gewöhnlicher Temperatur leicht oxydierbare Körper.

II. Aus chemischen Verbindungen:
- a) aus salpetrigsaurem Ammonium.
- b) aus Ammoniak.

ad I a) Verbrennt man (Fig. 9) in einem durch eine Glocke und Sperrwasser abgegrenzten Luftquantum eine Kerze, oder weit besser Phosphor, so bildet sich durch Sauerstoffentziehung Kohlensäure, resp. Phosphorsäure, welche vom Wasser gelöst werden, während in der Glocke Stickstoff verbleibt.


Fig. 9.

ad I b) Leitet man durch eine mit feinen Eisen- oder Kupfer-Spänen gefüllte glühende Röhre langsam atm. Luft, so oxydieren sich die Metalle, und man erhält reinen Stickstoff.

ad I c) Pyrogallussäure in alkalischer Lösung, oder auch Eisenhydroxydul, $Fe H_2 O_2$, absorbieren beim Schütteln mit Luft rasch den Sauerstoff derselben, so dass in einem luftdicht verschlossenen Raume Stickstoff zurückbleibt.

ad II a) Salpetrigsaures Ammonium zerfällt beim Erwärmen nach der Gleichung $N H_4 . N O_2 = 2 H_2 O + 2 N$; ebenso eine konzentrierte Lösung von Salmiak mit salpetrigsaurem Natrium, indem $N H_4 Cl + Na N O_2 = Na Cl + N H_4 . N O_2$.

ad II b) Leitet man (Fig. 10) das in a durch Kochen von Braunstein und Salzsäure bereitete Chlor in die mit konzentrierter Ammoniaklösung gefüllte Flasche b, so bildet sich Stickstoff nach der Gleichung $H_3 N + 3 Cl = 3 H Cl + N$. Über-

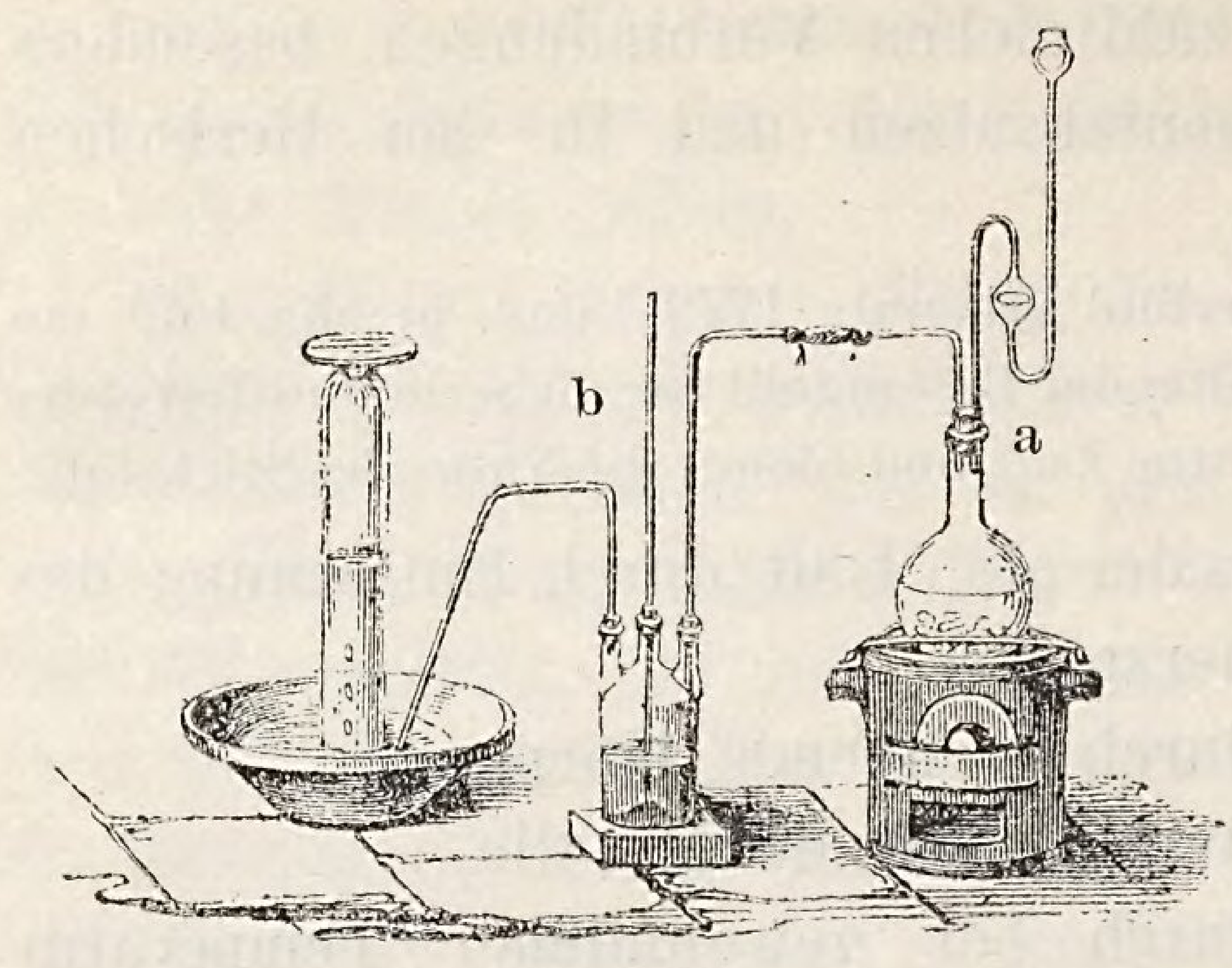


Fig. 10.

schuss von Chlor muss sorgfältig vermieden werden, denn sonst bildet sich der sehr explosible Chlorstickstoff Cl_3N.

Eigenschaften. Der Stickstoff ist ein farbloses Gas, ohne Geruch und Geschmack. Er wurde verflüssigt bei $- 142^0$ durch 60, und bei $+ 13^0$ durch 200 Atmosphärendruck bei plötzlicher Expansion. Er ist leichter als die atm. Luft, nämlich $\frac{14}{14,5} = 0,97$. In Wasser ist er wenig löslich, indem 100 Vol. Wasser nur $1^1/_2$ Vol. Stickstoff auflösen.

Ein brennender Körper verlöscht sofort in demselben; er ist zwar nicht giftig, jedoch lebende Tiere ersticken darin, daher auch sein Name Stickstoff. Er ist ein höchst indifferentes Gas mit geringer Affinität, weshalb man dasselbe anwendet, um Körper in einer indifferenten Atmosphäre behandeln zu können, z. B. beim Erhitzen von Phosphor. Da der Stickstoff in dem Salpeter (nitrum) vorkommt, so führt er den Namen Nitrogenium und das Zeichen N.

Atmosphärische Luft.

Dieselbe ist ein Gemeng zweier Hauptbestandteile, nämlich von 79 Vol. Stickstoff und 21 Vol. Sauerstoff. Hiezu kommen noch zahlreiche Nebenbestandteile, von welchen Wasserdampf und Kohlensäure die wichtigsten sind.

Die atm. Luft ist keine chemische Verbindung, sondern ein blosses Gemeng. Als Beweise hiefür gelten: 1) Das Volumverhältnis 79 zu 21 ist kein einfaches, während die Gase sich nach sehr einfachen Volumverhältnissen chemisch verbinden. 2) Das Gewichtsverhältnis 77 Stickstoff zu 23 Sauerstoff bildet kein einfaches Multiplum der Atomgewichte des Stickstoffs und Sauerstoffs; denn $\frac{77}{14} = 5,55$ und $\frac{23}{16} = 1,43$ geben keine einfachen Multipla. 3) Da das Wasser aus der Luft verhältnismässig mehr Sauerstoff als Stickstoff absorbiert, (wie bei der Malletschen

Methode zur Sauerstoffdarstellung schon erwähnt wurde), so ist dies der deutlichste Beweis, dass die atm. Luft keine chemische Verbindung sein kann, denn dieselbe müsste als Ganzes von dem Wasser gelöst werden.

Die atm. Luft ist 773 mal leichter als Wasser. Ein Liter wiegt bei 0° und Normalbarometerstand 1,29 g. Der Druck der Atmosphäre auf die Meeresfläche ist gleich dem einer Quecksilbersäule von 760 mm, und beträgt ungefähr auf den Quadratzoll 15 Pfund, oder auf den Quadratfuss 23 Zentner. In einer Höhe von 13,400 pariser Fuss ist die Dichte der Luft nur halb so gross, wie an der Meeresfläche. Die Temperatur vermindert sich um je 1° für je 500 bis 600 Fuss Erhebung.

Die atm. Luft soll bereits 1823 durch Perkin unter einem Druck von 1100 Atmosphären flüssig gemacht worden sein. Durch 200 Atmosphärendruck bei Kühlung durch verdampfendes Stickstoffoxydul kann die Luft verflüssigt werden bei plötzlicher Expansion.

Da in der atm. Luft das Verhältnis von Sauerstoff zu Stickstoff so ziemlich konstant, zwischen 20,5—21,1 wechselnd, bleibt, also bekannt ist, so kommt man gewöhnlich nur in die Lage, die Nebenbestandteile bestimmen zu müssen, besonders den Wasserdampf und die Kohlensäure.

Der Wassergehalt der Luft kann annähernd bestimmt werden nach physikalischen Methoden durch die Hygrometer und Psychrometer, genauer jedoch auf chemischem Wege durch einen mit konzentrierter Schwefelsäure gefüllten Kugelapparat. Derselbe wird gewogen, und mittelst eines Aspirators die zu untersuchende Luft durchgeleitet. Da die Schwefelsäure das Wasser der durchgeleiteten Luft völlig aufnimmt, so gibt die Gewichtszunahme des Schwefelsäureapparates den Wassergehalt des durchgegangenen Luftvolumens, messbar durch die Menge des aus dem Aspirator ausgeflossenen Wassers, an.

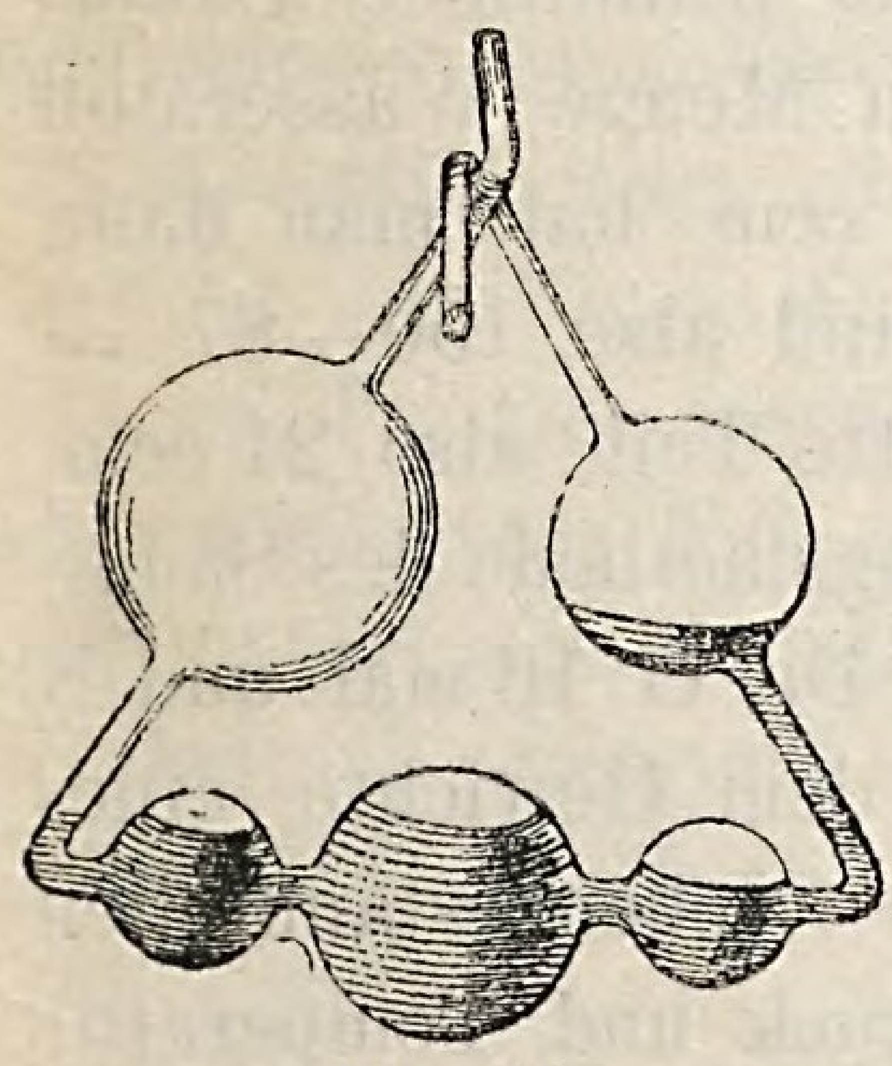


Fig. 11.

Analog lässt sich die Kohlensäure durch einen mit Kalilauge gefüllten Kugelapparat (Fig. 11) bestimmen, dessen Gewichtszunahme die Kohlensäuremenge der durchgeleiteten Luft angibt. Nach der von Pettenkofer angegebenen Methode wird der Kohlensäurege-

halt der Luft in der Weise bestimmt, dass letztere mit Barytwasser in Berührung kommt, wodurch sich neutral reagierender kohlensaurer Baryt bildet, so dass hiedurch der alkalische Wert des Barytwassers, entsprechend der Kohlensäuremenge, abnimmt. Nach dem Versuche ist also ein kleineres Quantum einer Säure zur Neutralisation nötig als vor dem Versuche. Als Säure wählt man eine Lösung von 2,86 g Oxalsäure in einem Liter Wasser, so dass jeder Kubikcentimeter dieser Säurelösung den gleichen neutralisierenden Wert besitzt, wie je 1 mg. Kohlensäure.

Der Sauerstoffgehalt der Luft kann bestimmt werden durch Absorption mit Phosphor oder mit Pyrogallussäure in alkalischer Lösung. Fängt man z. B. 100 ccm trockene und kohlensäurefreie Luft über Quecksilber auf, so bleiben nach der Einwirkung der erwähnten Reagentien noch 79 ccm Stickstoff zurück; es enthält also die Luft 21 Volumprozent Sauerstoff. Auch durch Leiten von Luft über glühendes Kupfer kann durch die Gewichtszunahme des letzteren der Sauerstoffgehalt der Luft bestimmt werden, indem sich Kupfer zu Kupferoxyd, entsprechend der Sauerstoffmenge, oxydiert.

Ferner in der mit den Platindrähten b. c. (Fig. 12) versehenen Eudiometerröhre a lässt sich der Sauerstoffgehalt der Luft bestimmen. Fängt man über Quecksilber in a z. B. 100 ccm Luft auf, lässt dazu 50 ccm reines Wasserstoffgas aufsteigen und dann den elektrischen Funken von dem einen Drahte b zu dem anderen c überspringen, so verbindet sich der in den 100 ccm Luft befindliche Sauerstoff mit der doppelten Menge Wasserstoff zu Wasser. Statt 150 ccm hat man dann nur noch 87 ccm nach dem Versuch; es sind also 150—87 = 63 ccm verschwunden, von welchen der dritte Teil, also 21 ccm, Sauerstoff war. Eine sehr gute Bestimmungsmethode des Sauerstoffs der Luft ist von Jolly angegeben. Da O 16 mal und N 14 mal schwerer ist als H, so kann aus dem Gewichte eines bestimmten Vol. trockener und von den Nebenbestandteilen freier Luft unter Berücksichtigung von Druck und Temperatur das Verhältnis von O zu N berechnet werden.

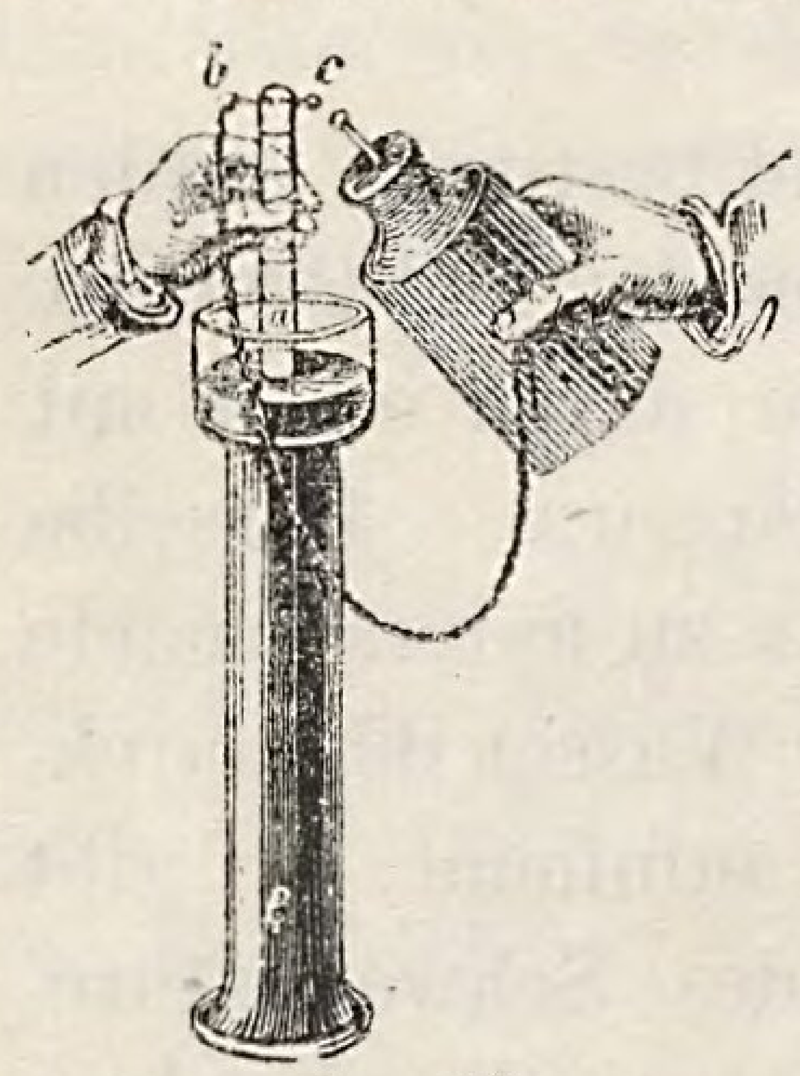


Fig. 12.

Jolly fand den Sauerstoffgehalt der Luft schwankend

zwischen 20,96 und 20,47; kleiner bei südlichen Winden und grösser bei nördlichen.

Mittelst eudiometrischer Methoden fand Jolly denselben schwankend zwischen 21,01 und 20,53, Hempel zwischen 20,8 und 21,1.

Von hygienischer Bedeutung ist der Kohlensäuregehalt der Luft. Derselbe beträgt im Freien durchschnittlich 0,4 pro mille; d. h. in 1000 Liter Luft sind $^4/_{10}$ Liter Kohlensäure enthalten. In einem geschlossenen Raum, in welchem Menschen atmen, trifft man einen höheren Kohlensäuregehalt in der Luft. Der Erfahrung nach kann man eine Zimmerluft von 1 pro mille Kohlensäure noch als eine gesunde, eine mit $1^1/_2$ pro mille und darüber bei dauerndem Aufenthalt für schädlich gelten lassen.

Die von dem Menschen ausgeatmete Luft enthält 43 pro mille Kohlensäure; der erwachsene Mensch scheidet innerhalb 24 Stunden 800 bis 1000 g oder 400 bis 500 Liter Kohlensäure aus.

Phosphor. P = 31,03 (abgerundet 31).

Vorkommen. Findet sich nie frei in der Natur, dagegen gebunden in den phosphorsauren Salzen, besonders als phosphorsaurer Kalk. Aus der Ackererde nehmen die Pflanzen phosphorsaure Salze auf, und da die Pflanzen zur Nahrung der Tiere dienen, wird deren Gehalt an phosphorsauren Salzen teils zur Bildung des Knochengerüstes verwendet, teils durch Harn und Kot wieder entfernt.

Geschichtliches. Früher hiess jeder im Dunkeln leuchtende Körper Phosphor (von φωσφόρος Licht gebend). 1669 wurde derselbe von Brand in Hamburg und fast gleichzeitig von Kunkel aus Harn gewonnen. 1769 wurde von Gahn und Scheele die Zusammensetzung der Knochen aus phosphorsaurem Kalk entdeckt und von nun an aus diesem Material der Phosphor gewonnen. Die Entdeckung des roten Phosphors 1847 wird Schrötter zugeschrieben, obwohl derselbe schon 1844 von E. Kopp erwähnt wurde.

Gewinnung. I. Aus dem Harn (von 1669—1769).
II. Aus den tierischen Knochen (seit 1769).

ad I. Der menschliche Harn enthält gegen 11 Proz. Phosphorsäure, zum Teil an Natrium als $Na\,H_2\,P\,O_4$ gebunden, und organische Bestandteile. Wird der Harn eingedampft und der Rückstand erwärmt, so zerfällt $Na\,H_2\,P\,O_4$ nach der Gleichung $\underset{\text{(saures phosphors. Natrium)}}{Na\,H_2\,P\,O_4} = H_2\,O + \underset{\text{(metaphosphors. Natrium)}}{Na\,P\,O_3}$ während die organischen Bestandteile Kohle liefern. Glüht man nun diesen Rückstand heftig in Retorten, so destilliert Phosphor über nach der Gleichung

$3\,NaPO_3 + 5\,C = Na_3PO_4 + 5\,CO + 2\,P$. Ein Zentner Harn
(metaphosphors. Natrium) (phosphors. Natrium)
liefert höchstens 5 Lot Phosphor.

II. Die Knochen, z. B. der Ochsen, enthalten 68 Proz. unorganische und 32 Proz. organische Bestandteile; von den unorganischen sind 86 Proz. phosphorsaurer Kalk. Werden die Knochen weissgebrannt, so hinterbleiben bloss die unorganischen Bestandteile, welche, fein gemahlen, mit verdünnter Schwefelsäure behandelt werden nach der Gleichung $Ca_3(PO_4)_2 + 2\,H_2SO_4 =$
(phosphors. Calcium)
$CaH_4(PO_4)_2 + 2\,CaSO_4$. Da die letztere Verbindung, der
(saures phosphors. Calcium) (Gips)
Gips, in Wasser fast unlöslich, die erstere aber löslich ist, so wird die Lösung vom Niederschlag abgegossen und, mit 25 Proz. Kohle versetzt, eingedampft, wobei folgende Zersetzung des sauren phosphorsauren Calciums eintritt:

$$CaH_4(PO_4)_2 = 2\,H_2O + Ca(PO_3)_2.$$
(metaphosphors. Calcium)

Der Rückstand, aus metaphosphorsaurem Calcium und Kohle bestehend, wird nun in Thonretorten gegen 60 Stunden lang stark erhitzt, wodurch folgende Zersetzung eintritt:

$$3\,.\,Ca(PO_3)_2 + 10\,C = Ca_3(PO_4)_2 + 10\,CO + 4\,P.$$
(metaphosphors. Calcium) (phosphors. Calcium)

Der aus der Retorte A (Fig. 13) überdestillierende freie Phosphor wird in der Vorlage B unter Wasser von 40° aufgefangen, während das Kohlenoyydgas durch die Röhre C entweicht. Es werden somit nur $^2/_3$ des vorhandenen Phosphors gewonnen, oder 8 bis 10 Proz. vom Gewichte der Knochenasche, so dass ein Zentner Knochen im Durchschnitt nur 8 Pfund Phosphor liefert.

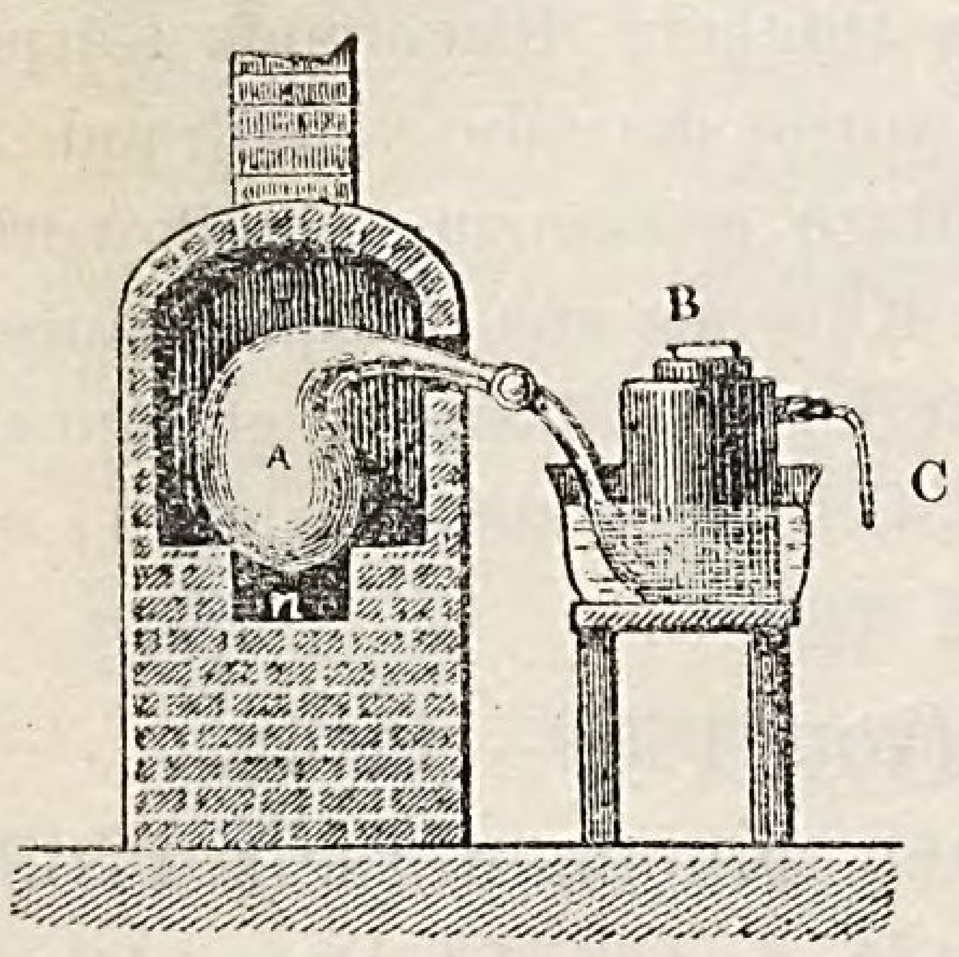


Fig. 13.

Eigenschaften. Der im Handel gewöhnlich in Stangenform vorkommende Phosphor ist wachsähnlich und farblos, von 1,8 sp. G., in der Kälte ist er spröde, bei mittlerer Temperatur weich, schmilzt bei 44° und siedet bei 290°, wobei er sich in farblosen Dampf verwandelt, der nicht, wie es dem Atomgewichte entsprechen würde, 31 mal, sondern 62 mal schwerer ist als Wasserstoff. In Wasser ist Phosphor unlöslich, leichtlöslich in Schwefel-

kohlenstoff. An der Luft raucht der Phosphor, indem er sich oxydiert; er wird deshalb unter Wasser aufbewahrt. Er entzündet sich an der Luft schon unter 60°, im feinverteilten Zustand, wie er aus Schwefelkohlenstofflösung sich ausscheidet, schon bei gewöhnlicher Temperatur, so dass z. B. eine mit einer Lösung von Phosphor in Schwefelkohlenstoff imprägnierte Schnur bei Sprengungen zum Zünden gebraucht werden kann. Das Verbrennungsprodukt des Phosphors ist wasserfreie Phosphorsäure. Der Phosphor ist sehr giftig und leuchtet im Dunkeln; auch mit Wasser erhitzt, liefert er leuchtende Dämpfe, worauf die Nachweisung des Phosphors bei Vergiftungsfällen beruht.

Durch Einwirkung des Sonnenlichtes wird er an der Oberfläche langsam braunrot, rasch durch Erhitzen auf 240—250° bei Ausschluss der Luft, wie z. B. im Stickstoffgas. Diese rote oder amorphe Modifikation des Phosphors besitzt wesentlich andere Eigenschaften wie die gewöhnliche weisse. Der rote Phosphor leuchtet nicht im Dunkeln, oxydiert sich nicht an der Luft und raucht deshalb nicht; er entzündet sich erst bei 200°, ist nicht giftig und in Schwefelkohlenstoff unlöslich. Wird der rote Phosphor auf mindestens 260° erwärmt, so verwandelt er sich nach dem Erkalten in den gewöhnlichen weissen.

Anwendung. Der weisse Phosphor dient zur Fabrikation der Reibzündhölzchen.

Eine Zündmasse besteht z. B. aus 10 Phosphor, 30 Schwefelantimon, 30 Mennige, 26 Leim, oder aus 10 Phosphor, 15½ Schwefelantimon, 18 Salpeter, 18 Gummi u. s. w. Im Mehlbrei verteilt gibt er das Rattengift.

Der rote Phosphor dient zur Fabrikation der schwedischen Zündhölzer, bei welchen das Hölzchen keinen Phosphor enthält, sondern einen Kopf, bestehend aus 5 chlorsaurem Kalium, 2 Schwefelantimon und 1 Leim, während die Reibfläche aus rotem Phosphor mit Schwefelantimon und Leim besteht. Durch Reibung an einer anderen Reibfläche sind die schwedischen Zündhölzchen nicht, oder nur sehr unsicher, zu entzünden, indem eine Wärme, durch die Reibung erzeugt, von 150—200° hiezu nötig ist. Durch Aufnahme von etwas rotem Phosphor aus der Reibfläche bildet das im Kopfe der Hölzchen enthaltene Gemeng von chlorsaurem Kalium und Schwefelantimon einen sehr leicht durch Reibung entzündlichen Satz.

Die Phosphor-Produktion beträgt etwa 6000 Zentner jährlich.

Nachweisung. Destilliert man Wasser unter Zusatz von freiem Phosphor, so leuchten die Wasserdämpfe im Dunkeln.

Bor. B = 10,96.

Vorkommen. Kommt nicht frei in der Natur vor, da-

gegen in Verbindungen, als Borsäure, als borsaures Natron (Tinkal), als borsaure Magnesia (im Borazit) u. s. w.

Geschichtliches. Das amorphe Bor wurde 1808 von Gay-Lussac und Thenard erhalten, das krystallisierte 1856 von Wöhler.

Darstellung. I. Des amorphen

II. Des krystallisierten Bors.

ad I. Wasserfreie Borsäure (B_2O_3) wird mit Natrium bei Ausschluss der Luft erhitzt, wodurch B_2O_3 zu Bor reduziert wird.

ad II. Durch Erhitzen des amorphen Bors bei Ausschluss der Luft mit Aluminium, löst sich das Bor auf und krystallisiert beim langsamen Erkalten des geschmolzenen Aluminiums darin aus. In salzsäurehaltigem Wasser bleiben dann die Borkrystalle ungelöst zurück, während das Aluminium sich löst.

Eigenschaften. Das amorphe Bor bildet ein grünlichbraunes Pulver; erhitzt verbrennt es leicht in der Luft, in Sauerstoff unter Funkensprühen mit glänzendem Lichte zu B_2O_3.

Das krystallisierte Bor bildet braune bis fast farblose Krystalle (quadratische Oktaeder). Die härtesten Krystalle besitzen die Härte des Diamants. Beim Glühen an der Luft findet keine Veränderung statt, in Sauerstoff nur oberflächliche Oxydation.

Vierwertige Nichtmetalle.

Kiesel = Silicium. Si = 28,26.

Vorkommen. Findet sich nicht frei in der Natur, sondern gebunden an Sauerstoff als Kieselerde (SiO_2) und in zahlreichen kieselsauren Salzen (Silikaten).

Geschichtliches. Das amorphe Silicium wurde 1823 von Berzelius dargestellt; das krystallisierte 1856 von Sainte-Claire Deville.

Darstellung. I. des amorphen,

II. des krystallisierten Siliciums.

ad I. Kieselerde (SiO_2) oder Siliciumfluorid (Fl_4Si) wird mit Natrium zersetzt; bei darauf folgendem Behandeln mit Säuren hinterbleibt unlösliches Silicium.

ad II. Kieselfluorkalium (K_2SiFl_6) wird bei Ausschluss der Luft mit Natrium und Zink erhitzt, worin sich das gebildete Silicium auflöst und nach dem Erkalten beim Kochen mit Säuren krystallinisch zurückbleibt.

Eigenschaften. Das amorphe Silicium ist ein dunkelbraunes Pulver, verbrennt beim Erhitzen an der Luft zu Kiesel-

erde (SiO_2); stark geglühtes verbrennt jedoch nicht mehr. Das krystallisierte Silicium bildet grauschwarze, metallisch glänzende Nadeln (Oktaeder), die härter als Glas sind; es leitet die Elektricität und verbrennt erst bei Weissglut.

Kohlenstoff. C = 12.

Vorkommen. Derselbe gehört zu den verbreitetsten Elementen; er kommt frei in der Natur vor in zwei krystallisierten Modifikationen, als Diamant und als Graphit, ferner amorph in den Steinkohlen, im Anthrazit u. s. w.

Geschichtliches. Der Kohlenstoff wurde zuerst 1780 von Lavoisier als ein Element angenommen. Der Diamant ist bereits von Plinius erwähnt worden; den Graphit erkannte 1799 Scheele für kohlenstoffhaltig.

Eigenschaften und Vorkommen.

I. des krystallisierten Kohlenstoffs.

a) des Diamants.

Der Diamant findet sich in angeschwemmten Lagern in Indien, Borneo, Brasilien, Australien, Südafrika u. s. w. Er krystallisiert oktaedrisch, ist brennbar an der Luft und mit lebhafter Lichtentwicklung in Sauerstoff. 1694 wurde von der Florentiner Akademie der Diamant im Focus eines Brennspiegels verbrannt. Der Diamant ist meistens farblos und wasserhell, es gibt jedoch auch gelbe und braune, seltener blaue, grüne, rote oder schwarze. Derselbe ist, mit Ausnahme von Bor, der härteste aller Körper, daher sein Name von ἀδάμας, unbezwinglich; er ist aber spröde und kann deshalb gepulvert werden. Sein Pulver, Diamantbord genannt, dient zum Schleifen der wertvolleren Diamanten. Er ist Nichtleiter der Elektricität und ein schlechter Wärmeleiter. Derselbe besitzt das hohe sp. G. 3,5.

Im Handel wird der Diamant verkauft nach Karat (= $^1/_5$ g). Der Wert der Diamanten ist bei gleichem Gewicht abhängig von ihrer Reinheit; die fehlerfreiesten heissen „vom ersten Wasser“.

Die Art der Entstehung des Diamants ist zweifelhaft; am wahrscheinlichsten hat sich derselbe durch langsame Zersetzung organischer Stoffe bei gewöhnlicher Temperatur gebildet. Beachtenswert ist, dass Kohlenwasserstoffe, mit metallischem Magnesium bei Gegenwart von Stickstoffverbindungen auf Rotglut unter Druck erhitzt, krystallinischen Kohlenstoff mit den Eigenschaften des Diamants ausgeschieden haben sollen.

Von den berühmtesten Diamanten stammt einer im Gewicht von 367 Karat von Borneo; im russischen Kronschatz soll ein Diamant von 779 und einer von 195 Karat, von Indien stammend, vorhanden sein. Der indische Diamant Koh-i-noor wurde auf der Londoner Ausstellung von 1851 gezeigt; er wog 186 Karat und ging beim Schleifen auf 106 Karat herab. Der Florentiner Diamant im österreichischen Kronschatz, von Indien stammend, wiegt $139^1/_2$ Karat im Werte von etwa $2^1/_2$ Mill. Fr. Der Regent im französischen Kronschatz, gleichfalls aus Indien, soll vor dem Schliff 410 Karat gehabt haben und wiegt jetzt $136^3/_4$ Karat.

b) des Graphits.

Derselbe findet sich in den Gängen des Urgebirges, am Ural, in Cumberland, auf Ceylon, in Spanien, bei Passau u. s. w. Er kommt vor in hexagonalen Blättchen krystallisiert, und ist dann dicht und schwer verbrennlich, oder weich, und ist dann leicht zerreiblich. Die erstere Art dient zur Fabrikation der Schmelztiegel, die letztere, besonders in Österreich vorkommende, zur Herstellung der Bleistifte, als Ofenschwärze u. s. w.

Künstlich erhält man Graphit durch Auskrystallisieren aus mit Kohlenstoff gesättigtem und geschmolzenem Roheisen bei langsamer Abkühlung als sogenannten Hochofengraphit, ferner als Rückstand durch Auflösen von Gusseisen in Säuren, und durch Zersetzung schwerer Kohlenwasserstoffe in der Weissglut.

Der Graphit ist schwerer verbrennlich als der Diamant; er ist ein Leiter der Elektricität und besitzt das sp. G. 2,1 — 2,3.

Der weiche Graphit dient zur Fabrikation der Bleistifte, wobei sein Pulver mit Thon vermengt, gepresst und je nach der gewünschten Härte mehr oder minder stark erhitzt wird; ferner als Ofenschwärze, als Friktionsschmiere und in der Galvanoplastik, um nicht leitende Formen durch Überreiben mit Graphit leitend zu machen.

Der dichte, blätterige Graphit, besonders der von Passau, Böhmen und Ceylon stammende, dient, mit feuerfestem Thon vermischt, zur Fabrikation der Schmelztiegel (Passauer Tiegel), welche besonders zum Schmelzen edler Metalle und des Gussstahls verwendet werden.

II. des amorphen Kohlenstoffs.

a) der fossilen Kohlen.

Dieselben werden nach ihrem Alter eingeteilt in Braunkohlen (meistens mit 60 bis 70 Proz. Kohlenstoff), in Steinkohlen

(mit 73 bis 85 Proz. Kohlenstoff) und Anthrazit (mit über 90 Proz. Kohlenstoff).

Die Braunkohlen zeigen sehr grosse Verschiedenheiten im Äussern. Während die Lignite (mit 55 Proz. Kohlenstoff) noch deutlich ausgeprägte Holzstruktur zeigen, sind andere, wie besonders die oberbayerischen Glanzkohlen, schwarz glänzend und wie Steinkohle aussehend.

Die Steinkohle findet sich in der Formation höheren Alters als die Kreide, in Amerika, England, Deutschland, Belgien, Frankreich, Österreich u. s. w. vorkommend.

In Deutschland sind die wichtigsten Steinkohlensorten: die Ruhr- oder westphälische Kohle, die Saarkohle, die sächsische und die schlesische Kohle. Die Steinkohlen sind teils Backkohlen, welche in der Hitze zu gleichmässigen Massen (Coaks) zusammenbacken, teils Sinterkohlen, welche durch die Hitze nicht schmelzen, sondern bloss zusammensintern, teils Sandkohlen, deren Pulver durch Erhitzen gar keinen Zusammenhang erhält.

Die Produktion an Steinkohlen wird jährlich zu über 300 Millionen Tonnen geschätzt.

Der Anthrazit findet sich in Pennsylvanien, Frankreich, Schottland u. s. w.; er ist metallglänzend, schwer verbrennlich und dient besonders zur Eisengewinnung im Hochofen.

Die jüngeren Glieder der fossilen Kohlen, wie Lignit und Braunkohle, geben beim Kochen mit Kalilauge an dieselbe braun färbende, humusartige Stoffe in ziemlicher Menge ab, die älteren dagegen, wie Steinkohle und Anthrazit, nicht.

b) der künstlich bereiteten Kohle.

Künstliche Kohle entsteht im allgemeinen durch Erhitzen der meisten organischen Stoffe bei Ausschluss der Luft, durch sogenannte trockene Destillation. Bei der trockenen Destillation zersetzen sich die organischen Körper in der Weise, dass ein Teil des vorhandenen Sauerstoffes mit Wasserstoff Wasser bildet, ein anderer Teil Sauerstoff mit Kohlenstoff Kohlensäure- und Kohlenoxydgas liefert, ein weiterer Teil Wasserstoff mit Kohlenstoff zu Kohlenwasserstoffen (Leuchtgas, Teer) sich verbindet, während ein an Kohlenstoff reicherer Rückstand zurückbleibt. Die Zusammensetzung dieses letzteren ist abhängig von der Natur der verwendeten organischen Körper und von der Zersetzungstemperatur in der Weise, dass, je höher die Temperatur war,

desto kohlenstoffreicher der Rückstand wird. Nie wird jedoch derselbe hiebei zu reinem Kohlenstoff, sondern er enthält immer noch gewisse Mengen von Wasserstoff und Sauerstoff.

So liefert das Holz bei der Verkohlung die Holzkohle. Dieselbe wird gewöhnlich in sogenannten Meilern erhalten. Hiezu werden die Holzscheite regelmässig geschichtet und, mit Erde bedeckt, entzündet, wodurch eine unvollständige Verbrennung stattfindet, bei welcher der Rest des Holzes verkohlt. Die Ausbeute an Holzkohle ist sehr schwankend, abhängig von der Art des Brandes und von der Natur des verwendeten Holzes.

In Retorten wird Holz zum Zwecke der Gasbereitung verkohlt; die hiebei gewonnene Kohle beträgt 18—25 Proz. vom Gewichte des Holzes, wobei 1 Zentner trockenes Holz 550 bis 650 Kubikfuss gereinigtes Leuchtgas liefert.

Zur Schiesspulverbereitung wird harzfreies und weiches Holz von gleichmässiger Struktur, wie Faulbaum-, Erlen-, Weiden-, Pappel-, Hundskirschen-Holz, in Kesseln oder in Cylindern verkohlt.

Bei der Holzkohle unterscheidet man die bei 270—330 ^{0} bereitete Rotkohle, deren Kohlenstoffgehalt unter 76 Proz. beträgt, und die Schwarzkohle, welche von 350^{0} an bis zur höchsten Temperatur gewonnen wird und über 76 bis 96 Proz. Kohlenstoff besitzt. Die Rotkohle ist leichter, viel hygroskopischer und bei weit niederer Temperatur entzündbar als die Schwarzkohle. Die Ausbeute an Rotkohle beträgt 30—36, die an Schwarzkohle 15 bis unter 30 Proz. vom Gewichte des verwendeten Holzes.

Die Rotkohle verhält sich gegen Kalilauge ähnlich wie die natürliche Braunkohle, indem sie dieselbe beim Kochen stark braun färbt; die Schwarzkohle dagegen wie die natürliche Steinkohle.

Die Holzkohle absorbiert Gase (z. B. 90 bis 100 Vol. Ammoniak) und nimmt Farb- und Riechstoffe auf. Sie wird deshalb zum Konservieren fäulnisfähiger Stoffe, wie Fleisch, verwendet; sie dient zur Reinigung des Trinkwassers, zur Befreiung des Spiritus vom Fuselöl u. s. w.

Die Holzkohle ist durch ihre Unzerstörbarkeit bei gewöhnlicher Temperatur ausgezeichnet, weshalb man auch die Pfähle, die in die Erde eingerammt werden, zuvor ankohlt.

Durch trockene Destillation der Steinkohlen entstehen die Coaks. Dieselben werden gewonnen teils als Nebenprodukt bei

der Leuchtgasfabrikation, teils in eigenen Coaksöfen. Die erstere Bereitungsweise liefert weniger dichte und mehr zum häuslichen Gebrauch als zu metallurgischen Zwecken geeignete Coaks und zwar liefert 1 Zentner zur Gasbereitung dienlicher Steinkohle 55 bis 72 Pfund Coaks als Nebenprodukt, während zwischen 500 bis 650 Kubikfuss Leuchtgas gewonnen werden.

Die letztere Bereitungsweise liefert dichtere Coaks; es werden dabei grössere Quantitäten von Steinkohlen langsamer und bei niedrigerer Temperatur abdestilliert als im ersteren Falle, wodurch die Ausbeute an Coaks eine grössere wird, nämlich 70 bis 80 Proz. vom Gewichte der verwendeten Steinkohle. Der Kohlenstoffgehalt guter Coaks beträgt gegen 90 Proz. und selbst noch darüber.

Durch trockene Destillation der tierischen Knochen erhält man die Tier- oder Knochenkohle (Spodium). Dieselbe wird durch Verkohlung der Knochen in bedeckten Tiegeln oder in teils liegenden, teils stehenden Retorten gewonnen; man erhält gegen 60 Proz. vom Gewichte der Knochen. Die Knochenkohlen enthalten gegen 10 Proz. Kohlenstoff und sind besonders durch grosse Absorptionskraft ausgezeichnet, weshalb sie in der Zuckerfabrikation verwendet werden zur Entfernung sowohl der Farbstoffe als auch der Kalk- und Kalisalze aus den Säften. Die gebrauchte Knochenkohle wird wieder belebt, d. h. nach dem Auswaschen mit Salzsäure und darauffolgender Behandlung mit Sodalösung geglüht.

Gepulvert wird die Knochenkohle als schwarze Farbe verwendet.

In feinverteiltem Zustand, als sogenannten Russ, erhält man den amorphen Kohlenstoff, wenn man zu brennenden Kohlenwasserstoffen eine ungenügende Menge Luft, resp. Sauerstoff, treten lässt, oder wenn die Flamme zu stark abgekühlt wird. Es verbrennt dann hauptsächlich nur Wasserstoff, während Kohlenstoff als Russ sich ausscheidet. Der Russ wurde früher aus Kienholz bereitet, jetzt gewöhnlich durch unvollständige Verbrennung der schweren Teeröle oder von Pech, wobei derselbe in Kammern oder in Säcken aus Leinwand aufgefangen wird. Die chinesische Tusche ist Russ, erhalten durch Verbrennen von Fetten, Harzen oder Kampher; derselbe wird mit Leim angemacht.

Sogenannte Gaskohle oder Retortengraphit bildet sich an der heissesten Stelle der Retorte bei der Destillation

der Steinkohlen zum Zwecke der Gasbereitung durch Zersetzung von Kohlenwasserstoffen; so zersetzt sich gerade das helleuchtendste Gas, nämlich das Äthylen $H_4 C_2$, in der Hitze nach der Gleichung $H_4 C_2 = H_4 C + C$. Der so ausgeschiedene Kohlenstoff bildet den Retortengraphit. Derselbe enthält bis gegen 98 Proz. Kohlenstoff, ist sehr hart, dicht, schwer verbrennlich und dient zur Fabrikation der Kohlenelemente der galvanischen Batterien und der Spitzen für das elektrische Licht.

Die gegenseitigen Verbindungen der Nichtmetalle.

Die Verbindungen der einwertigen Nichtmetalle.

Die Verbindung von Wasserstoff mit Chlor.

HCl, Chlorwasserstoff oder Salzsäure.

Geschichtliches. Als spiritus salis fumans war die Salzsäure schon seit der ältesten Zeit bekannt. Der reinen Salzsäure gedachte zuerst Basilius Valentinus im 15. Jahrhundert. Davy erklärte 1810 dieselbe als aus Chlor und Wasserstoff bestehend.

Gewinnung: I. Direkt aus den Elementen.
II. Aus Kochsalz und Schwefelsäure.
III. Aus der käuflichen Salzsäure.

Ad I. Ein Gemeng gleicher Volumina Chlor und Wasserstoffgas verbindet sich im direkten Sonnenlichte unter heftiger Explosion zu Chlorwasserstoff, im zerstreuten Tageslicht langsamer ohne Explosion, im Dunkeln gar nicht. Auch durch Erhitzen eines Gemenges von Chlor und Wasserstoff auf über 150° tritt die Vereinigung ein.

Ad II. Chlorwasserstoff wird gewöhnlich als Nebenprodukt bei der Sodafabrikation erhalten, wobei Kochsalz durch Schwefelsäure zerlegt wird unter Erhitzen, nach der Gleichung

$$2 NaCl + H_2 SO_4 = Na_2 SO_4 + 2 HCl.$$

In den Sodafabriken wird das Kochsalz durch Schwefelsäure in Sulfat verwandelt in gusseisernen Cylindern A (Fig. 14) oder weit gewöhnlicher in Muffel- oder Flammenöfen. Das frei gewordene Chlorwasserstoffgas gelangt durch a in eine Reihe von Flaschen i aus Steinzeug (bombonnes), die mit Wasser gefüllt und durch die Röhren K mit einander verbunden sind, meistens 30

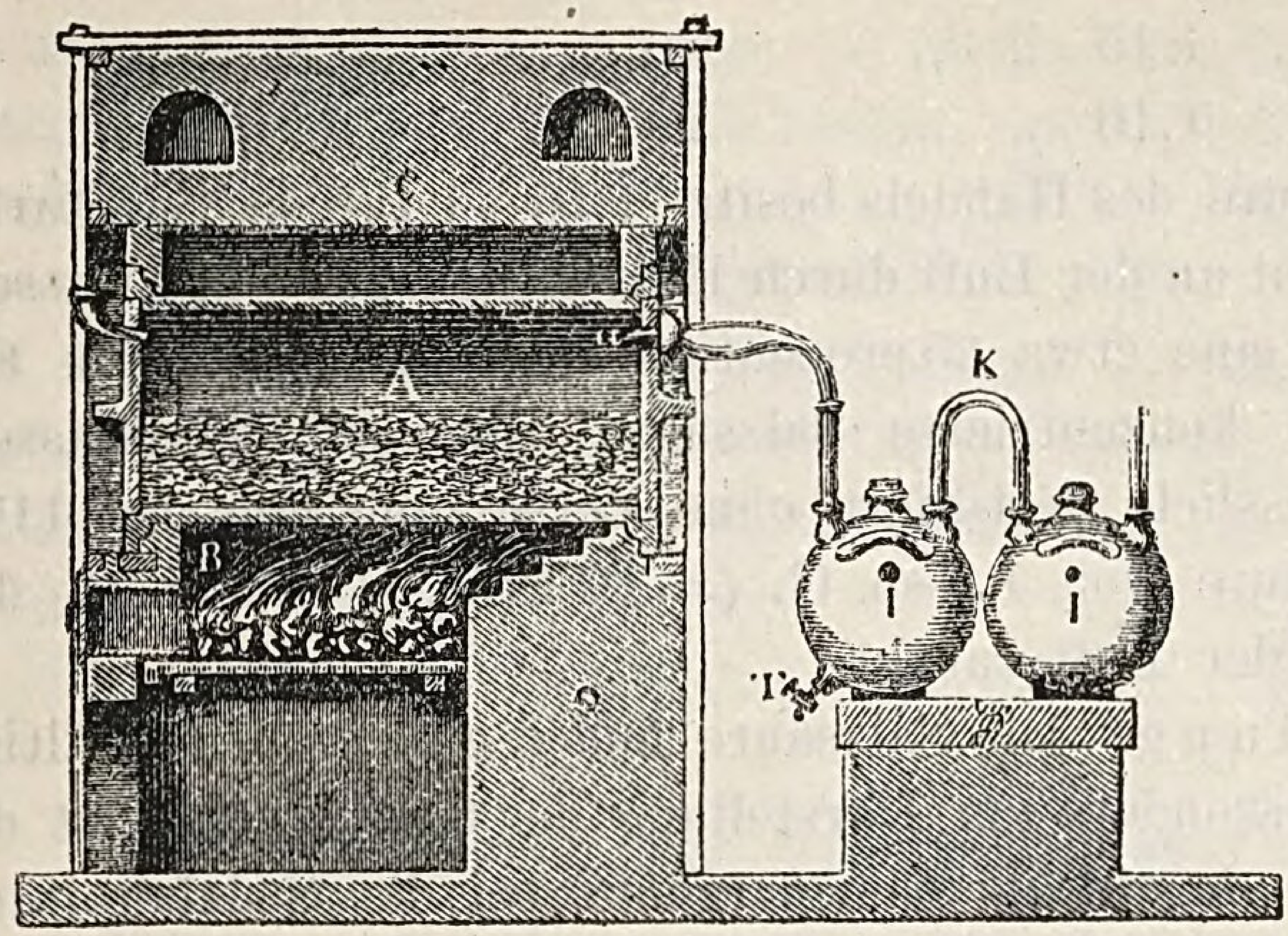


Fig. 14.

bis 60. Durch Öffnen des Hahnes T läuft die erhaltene starke Salzsäure aus der dem Ofen zunächst stehenden Flasche aus, wodurch die Salzsäure der nachfolgenden in die vorausgehenden Flaschen übertritt. Die letzte dieser Flaschen führt die noch nicht absorbierten Gase in den Turm. Derselbe ist mit Coaks gefüllt, über welche Wasser herabläuft; die Höhe desselben ist 18 Meter und darüber, die Weite $1^1/_2$ bis 2 Meter. In diesem Turme wird das Salzsäuregas vom Wasser sehr gut absorbiert; die erhaltene Lösung passiert die sämtlichen Flaschen I und wird dann aus der dem Ofen zunächststehenden als konzentrierte Säure durch Öffnen des Hahnes T ausgelassen.

Ad III. Wird käufliche, meistens 33 prozentige, Salzsäure erwärmt, so bleibt 20 prozentige zurück und gegen 13 Proz. Chlorwasserstoffgas werden abgegeben.

E i g e n s c h a f t e n. Chlorwasserstoff bildet ein farbloses, in wasserhaltiger Luft rauchendes Gas, welches 18,25 mal schwerer als Wasserstoff, also 1,25 mal schwerer als die atmosphärische Luft ist. Bei $+ 10^0$ wird es durch einen Druck von 40, und bei $- 73^0$ von 1,8 Atmosphären zu einer farblosen Flüssigkeit kondensiert. Chlorwasserstoff verträgt die höchste Temperatur ohne Zersetzung, mit Sauerstoff gemengt verbrennt es dagegen zu Wasser und Chlor. In Wasser ist Chlorwasserstoff sehr leicht löslich, indem 1 Vol. des ersteren 500 Vol. dieses Gases absorbiert. Die Lösung heisst im Handel Salzsäure, welche im reinen Zustand farblos ist. Die rohe Salzsäure ist immer gelb gefärbt durch Eisen, Chlor, organische Stoffe u. s. w. Das spezifische Gewicht derselben ist abhängig von der Menge des gelösten Gases; so enthält eine Salzsäure

von	1,20 sp. G.	40 Proz. H Cl
„	1,15 „ „	30 „ „
„	1,10 „ „	20 „ „

Die Salzsäure des Handels besitzt 1,16—1,178 sp. G. Starke Salzsäure raucht an der Luft durch Entweichen von Chlorwasserstoffgas, wobei eine etwa 25prozentige zurückbleibt. Beim Erhitzen entlässt konzentrierte Salzsäure zunächst Chlorwasserstoffgas, schliesslich destilliert ohne Zersetzung eine bei 110° siedende Salzsäure von 1,1 sp. G. (= 20 Proz. H Cl) über, die nicht mehr an der Luft raucht.

Anwendung. Die Salzsäure findet eine sehr vielfältige Verwendung, besonders zur Darstellung des Chlors. Sie ist die billigste Säure, da sie als Nebenprodukt bei der Sodabereitung in grosser Menge gewonnen wird. (In Deutschland jährlich $2^1/_2$ Mill. Zentner bei der Soda- und 440,000 Zentner bei der künstlichen Pottaschenfabrikation.)

Die Verbindung von Wasserstoff mit Brom.

H Br, Bromwasserstoff.

Geschichtliches. Derselbe wurde von Balard, dem Entdecker des Broms, zuerst dargestellt.

Darstellung. I. Direkt aus den Elementen.
II. Aus Brommetall durch Phosphorsäure.
III. Aus Bromphosphor und Wasser.
IV. Aus Brom und Schwefelwasserstoff.

Ad I. Wasserstoff und Brom verbinden sich direkt in der Hitze, besonders leicht bei Gegenwart von Platin.

Ad II. Brommetall mit Phosphorsäure erwärmt gibt Bromwasserstoff, während starke Schwefelsäure den frei gemachten Bromwasserstoff sofort zersetzt in Brom unter Bildung von schwefliger Säure.

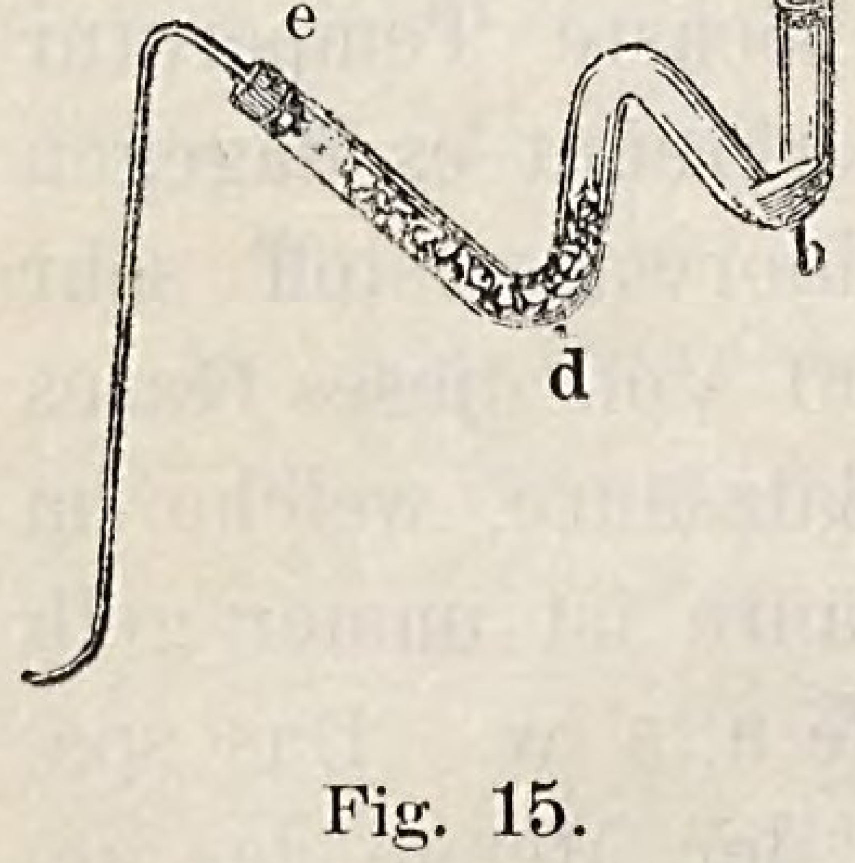


Fig. 15.

Ad III. Nach d (Fig. 15) bringt man Phosphor, nach b Brom, welches man etwas erwärmt, wodurch sich in d Bromphosphor bildet. Der Schenkel e d wird mit nassen Glasstücken gefüllt, wodurch eine Zersetzung eintritt nach der Gleichung

$$Br_3P + 3H_2O = 3HBr + H_3PO_3,$$

(phosphorige Säure)

so dass Bromwasserstoff als Gas frei wird.

Ad IV. Giesst man Brom in eine Lösung von Schwefelwasserstoff in Wasser, solange als Entfärbung des ersteren eintritt, so bildet sich eine Absorption von Bromwasserstoff nach der Gleichung

$$2\,Br + H_2\,S = 2\,H\,Br + S.$$

Eigenschaften. Bromwasserstoff ist ein an der Luft rauchendes, dem Chlorwasserstoff ähnliches Gas, welches von Wasser in grosser Menge absorbiert wird; eine 50 prozentige Lösung hat das sp. G. 1,5. Bei -73^0 verwandelt sich das Gas in eine Flüssigkeit, welche bei noch grösserer Kälte fest wird.

Verbindung von Wasserstoff mit Jod.

HJ, Jodwasserstoff.

Geschichtliches. Die Existenz dieser Verbindung wurde 1813 von Clément angezeigt und dieselbe von Gay-Lussac näher beschrieben.

Darstellung. Völlig analog nach den bei Bromwasserstoff erwähnten Methoden.

Eigenschaften. Jodwasserstoff ist ein farbloses Gas, stechend riechend wie Chlorwasserstoff. Bei -55^0 bildet es eine farblose, dem Eis ähnliche Masse. In Wasser ist Jodwasserstoff sehr leicht löslich; eine 52 prozentige Lösung hat das sp. G. 1,7. An der Luft zersetzt sich die ursprünglich farblose Absorption unter Ausscheidung von Jod nach der Gleichung $2\,HJ + O = H_2\,O + 2\,J$; das frei gewordene Jod löst sich im noch vorhandenen Jodwasserstoff mit brauner Farbe auf. Jodwasserstoff bildet ein kräftiges Reduktionsmittel, Chlor und Brom machen daraus das Jod frei.

Verbindung von Wasserstoff mit Fluor.

HFl, Fluorwasserstoff. ($H_2\,Fl_2$?)

Geschichtliches. 1670 wendete der Nürnberger Schwanhardt Flussspat, mit starken Säuren versetzt, zum Glasätzen an. Ampère erklärte 1813 das hiebei wirksame Gas als die Wasserstoffverbindung eines eigentümlichen Elementes.

Darstellung. I. Wasserfrei durch Erhitzen von Fluorsilber in Wasserstoff.

II. Wasserhaltig durch Erwärmen von Flussspat mit Schwefelsäure.

Ad II. Hiezu wird gepulverter Flusspat (Fluorcalcium) in Blei- oder Platinapparaten mit Schwefelsäure erwärmt (Fig. 16), wodurch folgende Reaktion eintritt:

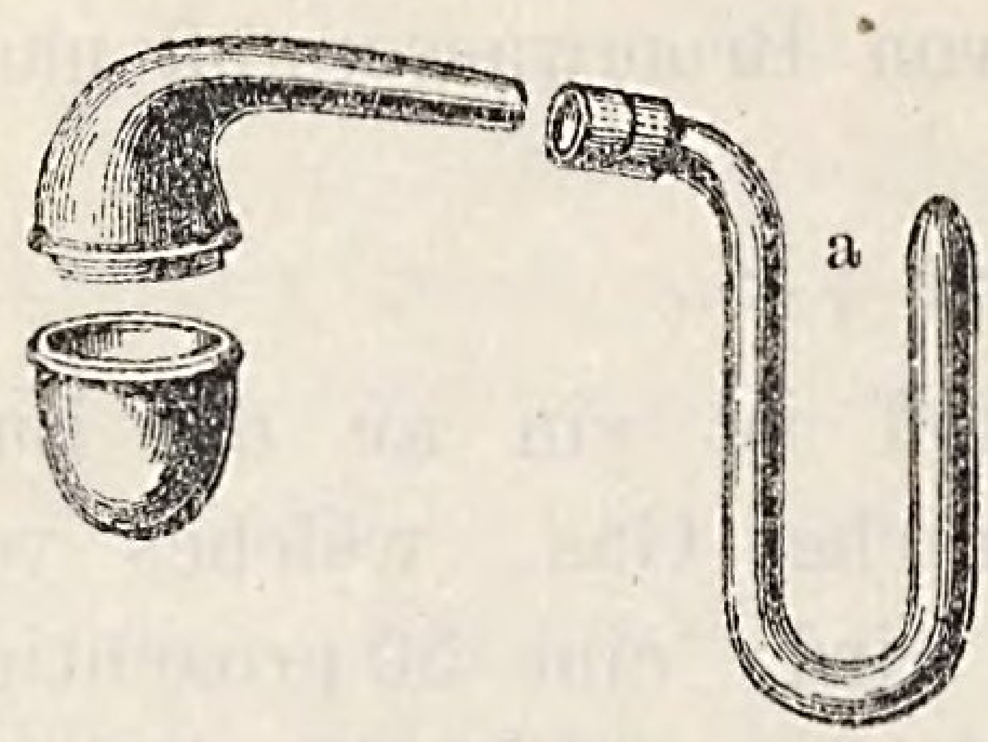


Fig. 16.

$$CaFl_2 + H_2SO_4 = CaSO_4 + 2HFl.$$

Eigenschaften. Die wasserfreie Säure bildet eine farblose, bei 19° siedende Flüssigkeit, raucht an der Luft und wirkt beim Einatmen tödlich. Der Dampf derselben ist 19,66 mal schwerer als Wasserstoff gefunden worden, so dass als Molekulargewicht 39,32 und als Formel H_2Fl_2 zu nehmen ist. Die konzentrierte wässerige Säure, wie sie aus Flusspat und Schwefelsäure erhalten wird, bildet nach der Kondensation in der U-förmigen Bleiröhre a (Fig. 16) eine bei 15° siedende Flüssigkeit, die in Wasser leicht löslich ist. Eine konzentrierte Lösung gibt, ähnlich wie starke Salzsäure, beim Erwärmen zuerst Fluorwasserstoffgas ab, während eine 36 prozentige vom Siedepunkt 120° zurückbleibt.

Die wichtigste Eigenschaft der Fluorwasserstoffsäure, (abgekürzt Flussäure genannt), ist die Fähigkeit derselben, Glas und überhaupt Kieselerde haltige Körper zu ätzen, indem durch Einwirkung von Flussäure auf Kieselerde flüchtiges Siliciumfluorid entsteht nach der Gleichung

$$4HFl + SiO_2 = 2H_2O + Fl_4Si.$$

Lässt man z. B. auf Bergkrystall, der aus reiner Kieselerde besteht, anhaltend Flussäure in der Wärme einwirken, so verschwindet derselbe vollständig, indem sowohl Wasser als auch Siliciumfluorid sich verflüchtigen.

Zum Ätzen des Glases überzieht man dasselbe mit geschmolzenem Wachs oder mit Ätzgrund. Letzterer wird erhalten durch Lösen von 6 Teilen Mastix, 1 Asphalt und 1 Wachs in Terpentinöl, welche Lösung mittelst eines Pinsels auf das Glas aufgetragen und trocknen gelassen wird. In den so erhaltenen Überzug wird die einzuätzende Zeichnung oder Teilung durch einen Grabstichel oder einen schräg zugespitzten Meisel eingraviert, so dass das Glas hier frei gelegt wird. Dann lässt man die Dämpfe der Flussäure darauf einwirken. Eine feine Ätzung ist in fünf Minuten vollendet; je tiefer die Ätzung sein soll, desto länger muss die Einwirkung dauern. Durch gasförmige Flussäure erhält

man eine rauhe, dadurch aber deutlich sichtbare Ätzung, während mit einer Flussäurelösung eine glatte und durchsichtige resultiert.

Anwendung. Ausser zum Ätzen dient die Flussäure noch zur Analyse der Silikate, indem die Kieselerde derselben dadurch entfernt wird.

Die Verbindungen der zweiwertigen Nichtmetalle.

Die Verbindungen des Sauerstoffs mit Wasserstoff.

Sauerstoff und Wasserstoff verbinden sich in zwei Verhältnissen zu H_2O, Wasser und
H_2O_2, Wasserstoffsuperoxyd.

H_2O, Wasserstoffoxyd - Wasser.

Geschichtliches. Lavoisier erkannte 1783 das Wasser als eine Verbindung von Wasserstoff mit Sauerstoff.

Darstellung aus den Elementen. Wasserstoff und Sauerstoff verbinden sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht direkt mit einander, dagegen in der Hitze. Erwärmt man den Wasserstoff auf 530 bis 570°, so ist er im stande, sich mit dem Sauerstoff zu verbinden. Deshalb bildet auch an der Luft brennender Wasserstoff als Verbrennungsprodukt Wasserdampf. Hält man eine kalte Glasglocke über die Flamme des brennenden Wasserstoffs, so kondensiert sich der gebildete Wasserdampf. Ein Gemeng von Wasserstoff mit Sauerstoff oder atm. Luft im richtigen Verhältnis explodiert heftig beim Entzünden, weshalb man ein solches Gemeng Knallgas nennt. Die heftigste Explosion entsteht, wenn Wasserstoff mit Sauerstoff in dem zur Wasserbildung richtigen Verhältnis gemengt sind, nämlich 2 Vol. Wasserstoff mit 1 Vol. Sauerstoff, oder 66,66 Volumprozent H mit 33,33 Volumprozent O.

Je weiter sich die Mischung von diesem Verhältnis entfernt, desto schwächer wird die Explosion und hört schliesslich ganz auf. So sind noch Gemenge von 91 Vol. H mit 9 Vol. O explodierbar,
sowie von 14 „ „ „ 86 „ „. Dagegen ein Gemenge
von 92 „ „ „ 8 „ „ brennt ohne Explosion, und
eines von 13 „ „ „ 87 „ „ ist weder entzündlich noch explodierbar.
Mit atm. Luft gemengt entsteht beim Entzünden die heftigste Explosion,

wenn auf 2 Vol. Wasserstoff 5 Vol. atm. Luft treffen, da ja in letzteren 1 Vol. Sauerstoff enthalten ist.

Beim Entzünden eines Gemenges von 1 Vol. H mit 1 Vol. atm. Luft

entsteht Explosion; ebenso „ „ „ 1 „ „ „ 11 „ „ „

während ein Gemeng „ 3 „ „ „ 2 „ „ „

ohne Explosion abbrennt, und eines „ 1 „ „ „ 12 „ „ „ weder

entzündlich noch explodierbar ist.

Der Grund der heftigen Explosion des Knallgases liegt in der Ausdehnung des gebildeten Wasserdampfes durch die hohe Temperatur, welche beim Verbrennen von Wasserstoff in Sauerstoff erzeugt wird. Das Knallgas kann ferner zur Explosion gebracht werden durch den elektrischen Funken und durch Platinschwamm.

Letzterer wird in Wasserstoff rotglühend, so dass dadurch dieser entzündet werden kann; ein Umstand, den Döbereiner 1824 zur Darstellung des nach ihm benannten Feuerzeuges benützte.

Die intensive Hitze, welche Wasserstoff beim Verbrennen in reinem Sauerstoff liefert, wird im sogen. Knallgasgebläse verwendet. Die beiden Gase dürfen jedoch nicht gemischt sein, indem sie beim Anzünden die heftigste Explosion geben würden. Man leitet deshalb (Fig. 17) den Sauerstoff durch die an den Gasbe-

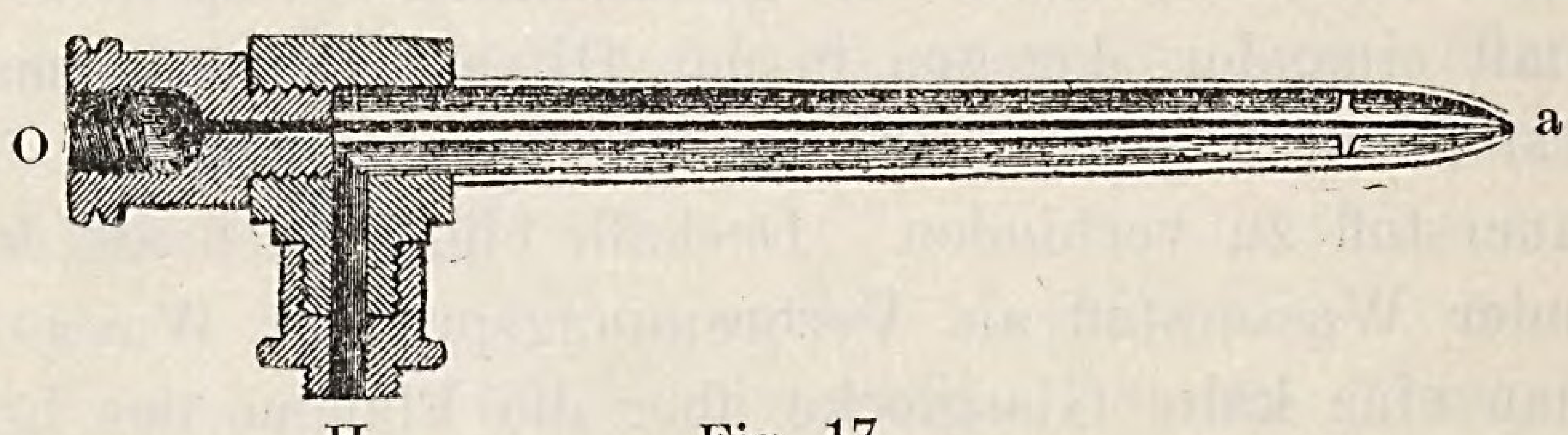


Fig. 17.

hälter angeschraubte Röhre O bis an die Spitze des Gebläses bei a in einer eigenen Röhre, sowie durch H den Wasserstoff. Die beiden Gase treffen sich also erst beim Austreten aus der Spitze a. Entzündet man zunächst den bei a austretenden Wasserstoff, und leitet dann erst durch O Sauerstoff in die Flamme, so wird dieselbe sehr klein, besitzt aber eine intensive Hitze, so dass Platin sofort schmilzt und Eisen unter heftigstem Funkensprühen verbrennt. Selbst Quarz und Kalk gelangen vor der Spitze des Knallgasgebläses in das Schmelzen. Wird durch die Knallgasflamme ein sich drehender Kreidekegel erhitzt, so wird derselbe weissglühend und verbreitet ein sehr helles Licht, bekannt als Drummonds Kalklicht, welches als Signallicht auf Leuchttürmen und zur Beleuchtung des Hydrooxygengasmikroskopes benützt

wird. Das Knallgasgebläse dient ferner zur Bearbeitung sehr schwer schmelzbarer Metalle.

Vorkommen in der Natur. Das Wasser findet sich in der Natur so verbreitet, dass man nie nötig hat, dasselbe künstlich herzustellen.

Alles in der Natur vorkommende Wasser verdankt seinen Ursprung den meteorologischen Niederschlägen in der Form von Regen, Schnee und Tau. Der eine Teil dieser Niederschläge läuft an der Erdoberfläche ab, ein zweiter verdunstet, und ein dritter dringt in den Erdboden ein, wenn derselbe porös ist. Die Verteilung der Niederschläge in diese 3 Teile ist abhängig von lokalen Verhältnissen. Bei porösem Boden wird ein grosser Teil des Wassers in denselben eindringen und sich auf der ersten wasserdichten Schichte als sogenanntes Grundwasser sammeln. Ist diese Schichte horizontal liegend, so bleibt das Grundwasser darauf stehen; ist sie dagegen, wie gewöhnlich, geneigt, so bewegt sich das Grundwasser darauf fort als ein unterirdischer Strom. Liegt die Erdoberfläche parallel mit der wasserdichten Schichte, so kann kein Wasser von selbst austreten; senkt sich aber die erstere gegen die letztere, so kommt am Durchschneidungspunkte das Wasser als Quelle zu Tage.

Durch das Eindringen der Niederschläge in den Boden werden die in Wasser löslichen Bestandteile desselben ausgelaugt. Nun enthält aber der poröse Erdboden Kohlensäure in reichlicher Menge, so dass eine Kohlensäurelösung entsteht, durch welche Bestandteile des Erdbodens, die in Wasser allein nicht löslich sind, in der Form von doppelkohlensauren Salzen gelöst werden, wie besonders kohlensaurer Kalk und kohlensaure Magnesia.

Werden dabei grössere Mengen von Kalk- und Magnesiasalzen gelöst, so entstehen sogenannte harte Wasser. In einem harten Wasser lassen sich Hülsenfrüchte nicht weich sieden, indem das Pflanzenkasëin (Legumin) derselben mit Kalk eine unlösliche Verbindung eingeht, welche das Eindringen des siedenden Wassers und dadurch die Erweichung der Frucht verhindert.

Ein Wasser, welches durch Aufkochen nicht weicher wird, nennt man bleibend hart; der Grund der bleibenden Härte ist Gehalt an Gips und salpetersaurem Kalk. Wird es dagegen durch Aufkochen weicher, so nennt man es vorübergehend hart;

der Grund der vorübergehenden Härte ist Gehalt an doppelkohlensaurem Kalk (seltener Magnesia), welcher durch Aufkochen als unlöslicher einfachkohlensaurer Kalk sich ausscheidet unter Abgabe von Kohlensäure. Auch durch längeres Stehen solcher Wasser an der Luft tritt Trübung ein.

Die bleibende und die vorübergehende Härte zusammen geben die Gesamthärte eines Wassers.

Die kalkhaltigen Wasser zersetzen Seifenlösung unter Bildung von unlöslicher Kalkseife. Schüttelt man reines Wasser mit etwas Seifenlösung, so entsteht sofort ein reichlicher und haltbarer Seifenschaum, während harte Wasser damit so lange keinen bleibenden Schaum bilden, bis nicht aller Kalk derselben auf Kosten der Seife gefällt ist, weil erst dann Seife wirklich vorhanden ist. Man kann also mit Seifenlösung die Härte eines Wassers bestimmen, wenn man eine alkoholische Seifenlösung von bekanntem Wert benützt, indem man zu gleicher Wassermenge solange davon zusetzt, bis nach dem Schütteln ein haltbarer Schaum auftritt.

Die Härte des Wassers wird nach Graden ausgedrückt. So versteht man unter 1 Grad englischer Härte einen Gehalt von 1 Teil kohlensaurem Kalk in 125,000 Teilen Wasser, während 1 Grad französischer Härte 1 Teil kohlensauren Kalk in 100,000 Teilen Wasser, und 1 Grad deutscher Härte 1 Teil Kalk (CaO) in 100,000 Teilen Wasser annimmt. Es ist somit 1 englischer = 0,80 deutschen = 1,43 französischen Härtegraden.

Ein hartes Wasser ist sehr unerwünscht für häusliche und technische Zwecke, wie zum Kochen, zum Waschen, zum Speisen von Dampfkesseln u. s. w. Bei Trinkwasser schadet eine mässige vorübergehende Härte weniger, man verlangt aber von demselben, dass es frisch, farblos, klar und möglichst frei von organischen Substanzen, Chlorverbindungen und salpetersauren Salzen ist, weil diese den Beweis der Gegenwart verunreinigender Einflüsse liefern. Ein zu weiches Wasser, wie z. B. Regenwasser, ist zum Trinken nicht angenehm.

Mineralwasser nennt man solche Wasser, welche Bestandteile, die in dem gewöhnlichen Brunnenwasser nicht oder nur in minimalen Spuren vorkommen, in bedeutender Menge enthalten. So sind die Bitterwasser reich an Bittersalz ($MgSO_4$), die Solwasser an Chlornatrium, die Stahlwasser an Eisen ($FeCO_3$), die Schwefelwasser an Schwefelwasserstoff u. s. w.

Auch das Meerwasser ist reich an Salzen; so enthält das mittelländische Meer 3,7 Proz. Salze, worunter 2,9 Kochsalz.

Trübes Wasser kann durch Filtration gereinigt werden, im kleinen mittelst Kohlenfilter, im grossen durch Sandfilter.

Chemisch reines Wasser wird erhalten durch Destillation des Brunnenwassers, welches zum Sieden erhitzt wird, wobei die gelösten Stoffe im Kessel zurückbleiben und den Kesselstein bilden, während die reinen Wasserdämpfe überdestillieren und durch Kühlung kondensiert werden. Die Figur 18 stellt einen solchen Destillierapparat vor. Der Kessel A wird durch l mit Brunnenwassergefüllt, und letzteres in das Sieden gebracht, wodurch die Wasserdämpfe durch den Helm R und die Röhre bc in das Schlangenrohr da gelangen. Letzteres wird durch kaltes Wasser, welches in den Kühler B durch TT ein- und bei o ausfliesst, gekühlt, wodurch sich die Dämpfe kondensieren, so dass bei a destilliertes Wasser ausläuft.

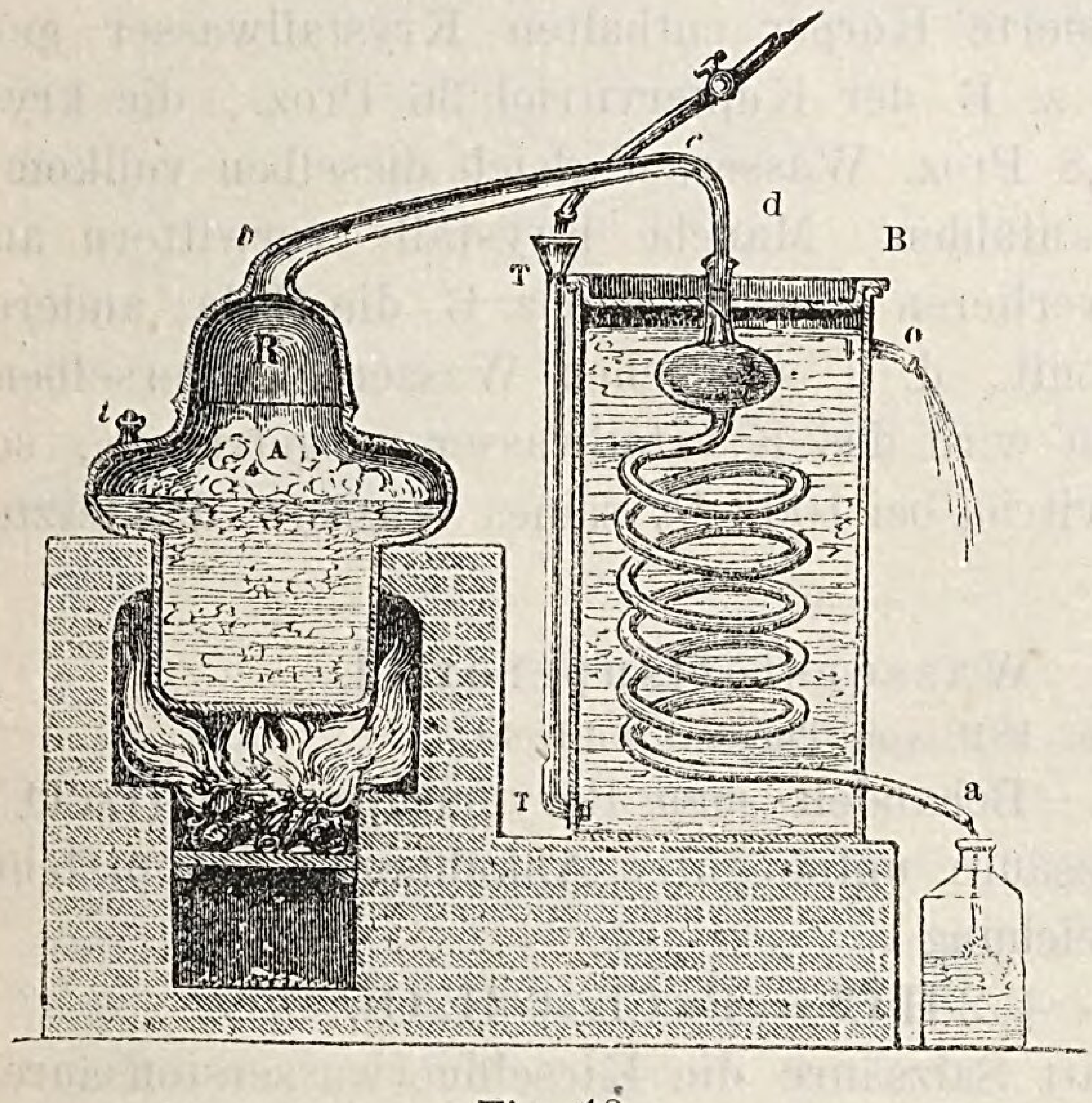


Fig. 18.

Das chemisch reine Wasser ist bei 3,9° am dichtesten, nämlich 773 mal schwerer, wie die atm. Luft; ein Liter desselben wiegt 1000 g = 1 kg, oder 1 ccm desselben 1 g. Das Wasser kann mit Leichtigkeit in allen 3 Aggregatzuständen erhalten werden; im festen als Eis, im flüssigen als Wasser und im gasförmigen als Dampf.

Das Wasser ist das am häufigsten verwendete Lösungsmittel. Löst sich ein fester Körper in Wasser auf, ohne sich damit chemisch zu verbinden, so tritt Temperaturerniedrigung ein, indem Wärme verwendet wird, um den festen Körper in den flüssigen Zustand überzuführen; so geben z. B. 5 Teile Salmiak und 5 Teile Salpeter durch Auflösen in 3 Teilen Wasser eine Temperaturerniedrigung von 22°. Erfolgt dagegen die Auf-

lösung eines festen Körpers in Wasser unter chemischer Bindung des Wassers, so erfolgt Temperaturerhöhung; so geben z. B. Phosphorsäureanhydrid, Schwefelsäureanhydrid oder wasserfreies Chlorcalcium durch Lösen in Wasser sehr bedeutende Temperaturerhöhung.

Das Wasser ist auch ein Lösungsmittel für viele Gase; so absorbiert es z. B. bei 0^0 1000 Vol. Ammoniakgas. Beim Erwärmen wird das absorbierte Gas wieder frei gegeben.

Viele krystallisierte Körper enthalten Krystallwasser gebunden; so enthält z. B. der Kupfervitriol 36 Proz., die krystallisierte Soda 62,8 Proz. Wasser, obgleich dieselben vollkommen trocken sich anfühlen. Manche Krystalle verwittern an der Luft, d. h. sie verlieren Wasser, wie z. B. die Soda; andere zerfliessen an der Luft, d. h. sie ziehen Wasser aus derselben an. Durch Erhitzen wird das Krystallwasser ausgetrieben; so entlässt der Kupfervitriol bei 100^0 $^4/_5$ seines Wassers, das letzte Fünftel bei 200^0.

H_2O_2. Wasserstoffsuperoxyd.

Geschichtliches. 1818 von Thénard entdeckt.

Darstellung. Behandelt man Baryumsuperoxyd (BaO_2) mit verdünnter Salzsäure unter guter Abkühlung, so entsteht H_2O_2 nach der Gleichung

$$BaO_2 + 2\,HCl = BaCl_2 + H_2O_2.$$

Wählt man statt Salzsäure die Kieselfluorwasserstoffsäure, so entsteht unlösliches Kieselfluorbaryum und H_2O_2 nach der Gleichung

$$BaO_2 + H_2SiFl_6 = BaSiFl_6 + H_2O_2.$$

Die erhaltene Lösung von H_2O_2 kann nicht durch Wärme konzentriert werden, indem sie sich dadurch zersetzt, sondern am besten im luftleeren Raum über konzentrierter Schwefelsäure stehend, oder auch, indem man das Wasser ausgefrieren lässt.

Eigenschaften. H_2O_2 bildet eine farblose Flüssigkeit von 1,4 sp. G., welche bei -30^0 noch nicht gefriert. Es wirkt kräftigst oxydierend; so wird z. B. die niederste Oxydationsstufe des Mangans in eine höhere verwandelt. Organische Substanzen, wie Blut, werden durch dasselbe zersetzt, die organischen Farbstoffe gebleicht. H_2O_2 ist ein sehr kräftiges Desinfektionsmittel.

Nachweisung. Jodkaliumhaltiger Stärkmehlkleister wird bei Gegenwart von Eisenvitriol durch H_2O_2 gebläut.

Die Verbindungen des Sauerstoffs mit Chlor.

Chlor gibt mit Sauerstoff die Verbindungen:

Cl_2O, Unterchlorigsäureanhydrid = Chlormonoxyd.

Cl_2O_3, Chlorigsäureanhydrid = Chlortrioxyd (in neuerer Zeit jedoch nur als ein Gemeng von Unterchlorsäure mit Chlor, resp. Sauerstoff, erklärt).

ClO_2, Unterchlorsäure = Chlorperoxyd (von einigen Cl_2O_4 geschrieben und deshalb Chlortetroxyd genannt).

Als Säuren sind bekannt:

$HClO$, unterchlorige Säure.

$HClO_2$, chlorige Säure.

$HClO_3$, Chlorsäure.

$HClO_4$, Überchlorsäure.

Von den beiden letzten sind noch keine Säurenanhydride hergestellt worden.

1) Cl_2O, Unterchlorigsäureanhydrid und $HClO$, unterchlorige Säure.

Geschichtliches. Die bleichende Kraft der Salze dieser Säure bemerkte bereits 1788 Berthollet. Das Anhydrid wurde 1834 von Balard entdeckt.

Darstellung. Das Anhydrid, Cl_2O, wird erhalten, indem man trockenes Chlor über gut gekühltes Quecksilberoxyd leitet. Das letztere muss gewonnen sein durch Fällung auf nassem Wege und Erwärmen auf 300°.

$$HgO + 4Cl = HgCl_2 + Cl_2O.$$

Eigenschaften. Das Anhydrid bildet ein rötlich gelbes Gas von 2,9 sp. G., welches nach Chlor und Jod riecht, und bei wenig erhöhter Temperatur explodiert. Bei — 20° verdichtet es sich zu einer blutroten Flüssigkeit. Wasser absorbiert gegen 200 Vol. desselben, wodurch eine Lösung von

$HClO$, unterchlorige Säure

entsteht. Diese Lösung zeigt eine gelbe Farbe, riecht wie das Gas, wirkt kräftigst bleichend und oxydierend; so werden Manganoxydulsalze sofort zu Mangansuperoxyd oxydiert. Die Salze derselben führen den Namen Hypochlorite; sie können rein erhalten werden durch Neutralisation der Säure durch die betreffenden Basen.

In der Praxis werden die Hypochlorite, gemengt mit Chlormetallen, durch Einwirkung von Chlor auf die starken Basen bei niedriger Temperatur erhalten. Diese Gemenge sind im Han-

del als Bleichsalze bekannt. Leitet man Chlor in Kalilauge, so entsteht Hypochlorit nach der Gleichung

$$2Cl + 2KHO = H_2O + KCl + KClO;$$

oder auf befeuchteten Kalk, so entsteht der sogenannte Chlorkalk

$$4Cl + 2CaH_2O_2 = 2H_2O + CaCl_2 + Ca(ClO)_2.$$

Beim Erwärmen bilden die Hypochlorite chlorsaure Salze, z. B. $3KClO = KClO_3 + 2KCl$.

An der Luft zersetzen sich dieselben, indem die Kohlensäure der Luft die unterchlorige Säure austreibt. Die Hypochlorite wirken kräftig oxydierend und bleichend; der letzteren Eigenschaft und der desinfizierenden Wirkung halber werden sie in grosser Menge hergestellt und verwendet (besonders der Chlorkalk).

Nachweisung. Die Säure und ihre Salze sind erkennbar durch den Geruch, durch ihr Bleich- und Oxydationsvermögen, sowie durch die Entwicklung von Chlorgas beim Behandeln mit Salzsäure.

2) Cl_2O_3, Chlorigsäureanhydrid und $HClO_2$, chlorige Säure.

Geschichtliches. Diese Verbindungen wurden von Millon zuerst erhalten.

Darstellung. Das Anhydrid soll erhalten werden bei Einwirkung von arseniger Säure auf chlorsaures Kalium bei Gegenwart von Salpetersäure. In neuerer Zeit wird es jedoch als ein blosses Gemeng von Unterchlorsäure, ClO_2, mit Chlor und Sauerstoff angesehen.

Eigenschaften. Es soll ein grüngelbes Gas sein, welches bei 57° explodiert. Es kondensiert sich zu einer rötlichen Flüssigkeit, welche zwischen 8 und 9° siedet.

Durch Einleiten in Wasser entsteht

$HClO_2$, die chlorige Säure.

Die Salze derselben heissen Chlorite; sie entstehen durch Neutralisation der Säure durch die betreffenden Basen. Die Existenz der Chlorite ist nicht bezweifelt worden; sie bilden sich auch neben Chloraten durch Einwirkung von Unterchlorsäure (ClO_2) auf die betreffenden Basen, z. B.

$$2ClO_2 + 2KHO = H_2O + \underset{\text{(Kaliumchlorat)}}{KClO_3} + \underset{\text{(Kaliumchlorit)}}{KClO_2}.$$

3) $HClO_3$, Chlorsäure.

Geschichtliches. Die Salze derselben wurden schon 1786 von Berthellot dargestellt; Gay-Lussac erhielt 1814 die freie Chlorsäure.

Darstellung. Versetzt man eine Lösung von chlorsaurem Baryt mit der gerade nötigen Menge verdünnter Schwefelsäure,

so entsteht unlösliches schwefelsaures Baryum, während Chlorsäure frei wird.

$$Ba(ClO_3)_2 + H_2SO_4 = BaSO_4 + 2\,HClO_3.$$

Die verdünnte Chlorsäurelösung konzentriert man im luftleeren Raum über Schwefelsäure, sie behält jedoch immer noch gegen 60 Proz. Wasser.

Eigenschaften. Die stark konzentrierte wässerige Lösung ist farblos, wirkt bleichend, entzündet Papier, Alkohol u. s. w. Die reinen Salze derselben, die Chlorate, erhält man durch Neutralisation der Säure durch die Basen. Mit Chlormetall vermengt erhält man dieselben bei Einwirkung von überschüssigem Chlor auf die Basen in gelinder Wärme, z. B.

$$6\,Cl + 6\,KHO = 3\,H_2O + 5\,KCl + KClO_3.$$

Durch Krystallisation kann das schwerer lösliche chlorsaure Kalium vom Chlorkalium getrennt werden.

Beim Erhitzen geben die Chlorate ihren Sauerstoff ab, wobei die reinen Salze der Alkalien reinen Sauerstoff unter Zurücklassung von Chlormetall liefern, während die der Erden mit Chlor vermengten Sauerstoff geben unter Bildung von Metalloxyd. Mit brennbaren Körpern, wie mit Schwefel oder Schwefelantimon gemischt, detonieren die Chlorate heftig durch Reibung, Druck und Schlag.

So bildet ein Gemeng von 5 Teilen Kaliumchlorat mit 4 Teilen Schwefelantimon den sogenannten Universalsatz, der zur Füllung von Zündhütchen und als Zündspiegel für das Zündnadelgewehr dient; die Umsetzung desselben erfolgt unter Explosion nach der Gleichung

$$3\,KClO_3 + Sb_2S_3 = Sb_2O_3 + 3\,SO_2.$$

Kaliumchlorat, mit Schwefel und Zucker vermengt, wird durch konzentrierte Schwefelsäure entzündet. Dieser Umstand wurde bei den früheren Chlorzündhölzchen benützt, deren Kopf aus Kaliumchlorat, Schwefel und einem Bindemittel bestand, so dass beim Betupfen mit Schwefelsäure derselbe sich entzündete.

Dieses Verhalten wird auch zur Zündung der Kontakttorpedos benützt, indem eine in eine Bleiröhre eingeschlossene Glasröhre, welche mit konz. Schwefelsäure gefüllt ist, zerbricht, sobald ein daranstossendes Schiff die Bleiröhre verbiegt, wodurch sich dann die Schwefelsäure auf ein darunter befindliches Gemeng von Kaliumchlorat und Schwefel ergiesst, so dass dadurch die Entzündung der aus Dynamit oder komprimierter Schiessbaumwolle bestehenden Sprengladung bewirkt wird.

Anwendung. Ausser zur Darstellung von Sauerstoff finden die Chlorate besonders für Feuerwerksätze Anwendung.

Für rotes z. B. 61 Kaliumchlorat, 16 Schwefel, 23 kohlensaurer Strontian, für grünes 73 Kaliumchlorat, 17 Schwefel, 10 Borsäure.

Nachweisung. Die Chlorate sind erkennbar durch die Abgabe von Sauerstoff beim Erhitzen und durch das Verpuffen mit brennbaren Körpern. Mit Salzsäure geben sie ein lebhaft gelbes Gas, Euchlorine genannt, welches als ein Gemeng von Unterchlorsäure, $Cl\,O_2$, mit Chlor zu betrachten ist.

4) $H\,Cl\,O_4$. Überchlorsäure.

Geschichtliches. 1815 entdeckte Stadion die Zusammensetzung der Überchlorsäure. Serullas stellte 1831 das Kalisalz aus Kaliumchlorat her.

Darstellung. Man destilliert 1 Teil überchlorsaures Kalium mit 4 Teilen konz. Schwefelsäure, wobei man ein in der Vorlage erstarrendes Destillat erhält; letzteres wird vorsichtig bei 110° destilliert, so lange als eine bewegliche Flüssigkeit übergeht. Die Destillation muss unterbrochen werden, sobald im Halse der Retorte sich feste Krystalle bilden.

Eigenschaften. Die Überchlorsäure bildet eine farblose Flüssigkeit, zersetzt sich leicht unter Explosion und gibt, auf brennbare Körper getropft, Explosion mit Feuererscheinung.

Durch Aufnahme von 1 Molekül H_2O entstehen weisse Krystallnadeln, die bei 50° schmelzen; beim Erhitzen auf 111° zerlegen sich dieselben in $H\,Cl\,O_4$ und eine wässerige Säure. Diese letztere kann auch durch Destillation von überchlorsaurem Kalium mit verdünnter Schwefelsäure erhalten werden.

Die Salze von $H\,Cl\,O_4$ führen den Namen Perchlorate. Das Kaliumperchlorat wird erhalten, indem man Kaliumchlorat nur wenig über 400° erhitzt, wobei folgende Zersetzung eintritt

$$2\,K\,Cl\,O_3 = K\,Cl + K\,Cl\,O_4 + 2\,O.$$

Löst man den Rückstand, aus Chlorkalium und Kaliumperchlorat bestehend, in heissem Wasser, so krystallisiert beim Erkalten das schwer lösliche $K\,Cl\,O_4$ aus.

Über 400° erhitzt zerfällt $K\,Cl\,O_4$ nach der Gleichung

$$K\,Cl\,O_4 = K\,Cl + 4\,O,$$

wobei 48 Proz. Sauerstoff abgegeben werden.

Kaliumperchlorat dient zu Zünd- und Feuerwerksätzen, bei welchen es darauf ankommt, in ein kleines Volumen ein viel Sauerstoff abgebendes Mittel zu konzentrieren.

5) $Cl\,O_2$, Unterchlorsäure = Chlorperoxyd.

Geschichtliches. 1802 von Chenevix beobachtet; 1815 von Davy und von Stadion näher untersucht.

Darstellung. Dieselbe ist nicht ohne Gefahr. Am besten versetzt man konz. Schwefelsäure unter sehr guter Abkühlung allmählich mit kleinen Portionen Kaliumchlorat. Darauf destilliert man vorsichtig zuerst bei 20°, dann bei 40°, und kühlt das Destillat durch Kältemischung.

Eigenschaften. Die so erhaltene Unterchlorsäure ist eine rote Flüssigkeit, bei 9,9° siedend; das Gas ist stark grüngelb und 34,5 mal schwerer als Wasserstoff, weshalb das Molekül zu $Cl\,O_2$ und nicht zu $Cl_2\,O_4$ (woher auch die Benennung Chlortetroxyd) zu setzen ist. Bei 60° tritt heftigste Explosion

ein. Oxydierbare Körper werden oxydiert, brennbare verbrennen darin, z. B. Phosphor selbst unter Wasser, indem man Kaliumchlorat und Phosphor in kaltes Wasser gibt, und aus der Spitze einer Glasröhre konz. Schwefelsäure dazu fliessen lässt.

Die Unterchlorsäure ist keine eigentliche Säure, da sie mit Basen keine unterchlorsauren Salze bildet, sondern Gemenge von Chloraten und Chloriten, so gibt z. B.

$$2\,ClO_2 + 2\,KHO = H_2O + KClO_3 + KClO_2.$$

Die Verbindungen des Sauerstoffs mit Brom.

Erwähnenswert von den vier hieher gehörigen sicher bekannten Verbindungen, welche im Allgemeinen denen des Chlors ziemlich analog sich verhalten, ist nur

$HBrO_3$, die Bromsäure.

Geschichtliches. Dieselbe wurde zuerst von Balard erhalten.

Darstellung. Rein wird sie dargestellt durch Einwirkung von unterchloriger Säure auf unter Wasser befindliches Brom, bis dessen Farbe verschwunden ist, unrein durch Zersetzen des bromsauren Baryts durch Schwefelsäure.

Eigenschaften. Die Bromsäure ist eine farblose, stark saure Flüssigkeit, welche mit einem Wassergehalt von circa 50 Proz. erhalten wird, und in der Wärme zersetzbar ist. Die Salze derselben, die Bromate, verhalten sich sehr ähnlich den Chloraten. Rein werden dieselben erhalten durch Neutralisation der Säure mit den Basen, Brommetall haltend durch Kochen von Brom mit der Lösung der starken Basen, z. B.

$$6\,Br + 6\,KHO = 3\,H_2O + 5\,KBr + KBrO_3;$$

wobei das schwerlösliche Kaliumbromat zuerst auskrystallisiert.

Beim Erhitzen geben die Bromate ihren Sauerstoff ab.

Die Verbindungen des Sauerstoffs mit Jod.

Von den fünf bekannten Verbindungen, welche denen des Chlors analog sind, sollen hier erwähnt werden J_2O_5, Jodsäureanhydrid, nebst der dazu gehörigen Säure HJO_3, Jodsäure, sowie die Salze der Überjodsäure, HJO_4.

J_2O_5, Jodsäureanhydrid und HJO_3, Jodsäure.

Geschichtliches. Das jodsaure Kalium wurde 1813 von Davy hergestellt; die freie Säure erhielt in demselben Jahre Gay-Lussac.

Vorkommen. Findet sich als jodsaures Natrium im Chilisalpeter und als jodsaures Calcium im Meerwasser.

Darstellung. Das Anhydrid bildet sich durch Erwärmen von Jodsäure auf 170° nach der Gleichung

$$2\,HJO_3 = H_2O + J_2O_5.$$

Die Jodsäure wird gewonnen durch Eindampfen von Jod mit Salpetersäure.

Eigenschaften. Das Anhydrid bildet eine feste, weisse Masse, die Säure dagegen rhombische Prismen, welche in Wasser leicht löslich sind. Bei Erwärmen der Säure auf 170° entsteht das Anhydrid, durch stärkeres Erhitzen Jod und Sauerstoff. Die Salze der Jodsäure, die Jodate, werden rein erhalten durch Neutralisation der Säure mit den Basen; mit Jodmetall vermengt durch Kochen von Jod mit der Lösuug der starken Basen, z. B.

$$6\,J + 6\,KHO = 3\,H_2O + 5\,KJ + KJO_3;$$

dampft man die Lösung ein und extrahiert das Jodkalium mit Alkohol, so bleibt das Kaliumjodat ungelöst zurück.

Die Jodate zersetzen sich in der Hitze unter Abgabe ihres Sauerstoffs.

HJO_4, Überjodsäure.

Darstellung. Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von 7 kohlensaurem Natrium und 1 Jod in 100 Teilen Wasser scheidet sich überjodsaures Natrium aus, welches durch Bleinitrat zersetzt wird. Aus dem erhaltenen überjodsauren Blei wird durch Schwefelsäure Überjodsäure frei gemacht.

Eigenschaften. Durch Konzentration erhält man Krystalle von $HJO_4 . 2H_2O$, welche sich bei 140° zersetzen.

Die Verbindung HJO_4 ist nicht herstellbar, dagegen die Salze derselben, die Perjodate. Dieselben sind in Wasser meist unlöslich.

Verbindungen von Sauerstoff mit Fluor.

Es sind noch keine Verbindungen bekannt; übrigens ist Fluor selbst noch nicht isoliert worden.

Die Verbindungen von Schwefel mit Wasserstoff.

Schwefel und Wasserstoff verbinden sich in zwei Verhältnissen zu H_2S, Schwefelwasserstoff und
H_2S_2, Wasserstoffsupersulfid.

H_2S, Schwefelwasserstoff.

Geschichtliches. Wenn auch schon längst der Geruch, sowie seit 1764 die von Meyer erwähnte Entzündlichkeit desselben bekannt waren, so wurde derselbe doch erst 1777 von Scheele näher untersucht und 1796 durch Berthollet als sauerstoffreie Säure erkannt.

Vorkommen. Schwefelwasserstoff findet sich in Wasser gelöst in den sogenannten Schwefelwassern; derselbe bildet sich bei der Fäulnis organischer, schwefelhaltiger Stoffe, z. B. der Eier, der Kloaken u. s. w.

Darstellung. Durch Auflösen von Schwefeleisen in Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure nach den Gleichungen $FeS + 2HCl = FeCl_2 + H_2S$ und $FeS + H_2SO_4 = FeSO_4 + H_2S$, wobei er jedoch gewöhnlich mit Wasserstoff gemengt erhalten wird. Frei von letzterem stellt man Schwefelwasserstoff dar durch Auflösen von Schwefelantimon in Salzsäure.

Eigenschaften. Schwefelwasserstoff ist ein farbloses Gas vom Geruch faulender Eier, reagiert schwach sauer und besitzt das sp. G. 1,17. Dieses Gas ist sehr giftig, indem es das Blut zersetzt. Das beste Gegenmittel ist Chlor, wodurch H_2S zerstört wird nach der Gleichung $H_2S + 2Cl = 2HCl + S$.

H_2S ist brennbar und verbrennt zu SO_2 und H_2O, mit Luft gemengt, unter Explosion. Wasser löst, je nach der Tem-

peratur, 3 bis 4 Vol. dieses Gases auf. Die erhaltene Lösung heisst Schwefelwasserstoffwasser; durch Einwirkung der Luft zersetzt sie sich nach der Gleichung $H_2S + O = H_2O + S$.

Schwefelwasserstoffgas wird bei -70^{0}, oder bei 0^{0} durch einen Druck von 11 Atmosphären in eine farblose Flüssigkeit verwandelt, welche bei -85^{0} zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Auf höhere Oxyde wirkt Schwefelwasserstoff reduzierend ein.

Die wichtigste Verwendung erleidet Schwefelwasserstoff in der analytischen Chemie zur Fällung und Trennung der Metalle. Die Metalle lassen sich nämlich in zwei Hauptklassen einteilen, in leichte oder Halbmetalle und in schwere oder Erzmetalle, wobei Kalium, Natrium, Calcium, Aluminium u. s. w. in die erstere, Blei, Kupfer, Eisen u. s. w. in die letztere gehören.

Von den leichten Metallen wird gar keines durch Schwefelwasserstoff als unlösliches Schwefelmetall gefällt, während die schweren Metalle unlösliche Schwefelverbindungen liefern, wovon der eine Teil auch bei Gegenwart einer verdünnten Mineralsäure beständig ist, und sich deshalb auch in saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff bilden kann, wie Schwefelkupfer, Schwefelblei, Schwefelantimon, Schwefelarsen, Schwefelkadmium u. s. w., während der andere Teil durch verdünnte Mineralsäuren zersetzt wird, und deshalb in saurer Lösung nicht existieren kann, wie Schwefeleisen, Schwefelmangan, Schwefelkobalt, Schwefelnickel, Schwefelzink, Schwefeluran. Dadurch ergibt sich von selbst eine Trennung der Metalle; denn leitet man in die saure Lösung derselben Schwefelwasserstoff, so können nur die bei Gegenwart einer Säure beständigen Schwefelmetalle gefällt werden, während die zuletzt erwähnten Erzmetalle nebst den leichten Metallen in Lösung bleiben. Diese Erzmetalle können jedoch, nach dem Neutralisieren der freien Säure mittelst Ammoniak, durch Schwefelwasserstoff als Schwefelmetalle gefällt werden.

Viele Schwefelmetalle bilden auch charakteristisch gefärbte Niederschläge; so ist Schwefelkadmium schön gelb, Schwefelzinn und Schwefelarsen hellgelb, Schwefelantimon orange, Schwefelzink weiss, Schwefelmangan fleischfarbig, Schwefel-Blei, -Kupfer, -Eisen u. s. w. schwarz.

Ein Teil der in saurer Lösung gefällten Schwefelmetalle ist in Schwefelammonium löslich, wie Schwefel-Zinn, -Antimon, -Arsen, -Gold, -Platin, -Iridium; der übrige nicht.

Nachweisung. Der Schwefelwasserstoff ist durch die Schwärzung von Bleipapier, sowie seinen Geruch erkennbar.

H_2S_2, Wasserstoffsupersulfid.

Darstellung. Dasselbe erhält man durch Eingiessen einer Lösung von Mehrfachschwefelkalium, wie von K_2S_2, in schwach erwärmte verdünnte Salzsäure, wobei gelbe ölige Tropfen zu Boden sinken, nach der Gleichung

$$K_2S_2 + 2HCl = 2KCl + H_2S_2.$$

Eigenschaften. Es bildet ein gelbes Öl von durchdringendem Geruch, besitzt das sp. G. 1,7 und ist leicht brennbar. Bei Gegenwart von etwas Wasser und beim Erwärmen zerfällt es in Schwefelwasserstoff und Schwefel; in zugeschmolzenen Röhren wird hiebei der frei werdende Schwefelwasserstoff durch den Druck verdichtet, weshalb auf besagte Weise gewöhnlich der durch Druck verdichtete Schwefelwasserstoff gewonnen wird.

Die Verbindungen des Schwefels mit den Halogenen.

Schwefel und Chlor verbinden sich zu

SCl, Schwefelchlorür = Chlorschwefel und

SCl_2, Schwefelchlorid.

SCl, Schwefelchlorür.

Darstellung. Diese Verbindung bildet sich, wenn man Chlor in geschmolzenen Schwefel einleitet, wobei als ein rotgelbes Destillat eine Auflösung von Schwefel in Chlorschwefel erhalten wird, aus welcher bei 138° reiner Chlorschwefel abdestilliert werden kann.

Eigenschaften. Chlorschwefel ist eine rotgelbe Flüssigkeit von 1,6 sp. G., welche an der Luft raucht und unangenehm riecht. Derselbe wirkt erstickend, zersetzt sich mit Wasser und ist ein gutes Auflösungsmittel für Schwefel, indem 100 Chlorschwefel 67 Teile Schwefel auflösen; deshalb findet er auch Anwendung, besonders beim Vulkanisieren des Kautschuks.

SCl_2, Schwefelchlorid.

Darstellung. Durch fortgesetzte Einwirkung von Chlor auf Schwefelchlorür bildet sich Schwefelchlorid.

Eigenschaften. Dasselbe ist eine dunkelrote, Chlor ausstossende Flüssigkeit, welche durch das Licht zersetzt wird.

SO_2Cl_2, Schwefeloxychlorid.

Darstellung. Trockenes Chlor und Schwefligsäureanhydrid geben bei Einwirkung des Sonnenlichtes diese Verbindung.

Eigenschaften. Eine farblose, bei 77° siedende Flüssigkeit von 1,6 sp. G.

SBr, Schwefelbromür und SJ, Schwefeljodür.

Darstellung. Erstere Verbindung entsteht durch Lösen von Schwefel in Brom, letztere durch Zusammenschmelzen von Schwefel und Jod.

Eigenschaften. Schwefelbromür ist eine rotbraune, bei 210° siedende Flüssigkeit; Schwefeljodür bildet eine schwarzgraue, krystallinische Masse.

Die Verbindungen des Schwefels mit Sauerstoff.

Schwefel gibt mit Sauerstoff drei Verbindungen:

SO_2 Schwefligsäureanhydrid,
SO_3 Schwefelsäureanhydrid, und
S_2O_7 Überschwefelsäureanhydrid.

Durch Verbindung von Schwefel mit Sauerstoff und Wasserstoff entsteht eine Reihe zweibasischer Säuren, deren Benennung in der Weise vorgenommen wurde, dass man die Anzahl der Schwefelatome durch die griechischen Zahlwörter ausdrückte, und bei gleicher Anzahl von Schwefelatomen die an Sauerstoff reichere Verbindung Thionsäure (von θεῖον, Schwefel) und die an Sauerstoff ärmere thionige Säure nannte. Nachdem diese Namen gegeben waren, wurde noch nachträglich 1869 von Schützenberger eine Säure entdeckt, welcher ein bereits vergebener Name zukommen würde.

Die Reihe dieser Säuren ist die folgende:

1) H_2SO_2 die Schützenbergersche Säure.
2) H_2SO_3 monothionige oder schweflige Säure.
3) H_2SO_4 Monothion- oder Schwefelsäure.
4) $H_2S_2O_3$ dithionige oder unterschweflige Säure.
5) $H_2S_2O_6$ Dithion- oder Unterschwefelsäure.
6) $H_2S_2O_9$ Überschwefelsäure. (?)
7) $H_2S_3O_6$ Trithionsäure.
8) $H_2S_4O_6$ Tetrathionsäure.
9) $H_2S_5O_6$ Pentathionsäure.

1) H_2SO_2, Schützenbergersche unterschweflige Säure.

Darstellung und Eigenschaften. 1869 entdeckte Schützenberger, dass Zink in einer Lösung der schwefligen Säure sich ohne Gasentwicklung auflöst nach der Gleichung

$$Zn + H_2SO_3 = ZnSO_2 + H_2O.$$

Übrigens hat bereits 1789 Berthollet und 1798 Vauquelin beobachtet, dass sich Eisen, resp. Zink, in schwefliger Säure ohne Gasentwicklung auflösen.

Aus dem erwähnten Zinksalz kann die Säure frei gemacht werden; dieselbe, sowie ihre Salze absorbieren begierig Sauerstoff.

Dieser Säure würde der Name unterschweflige Säure eigentlich zukommen. Derselbe wird jedoch schon seit längerer Zeit für die Verbindung $H_2S_2O_3$ gebraucht.

2) H_2SO_3, Schweflige Säure und SO_2, Schwefligsäureanhydrid.

Geschichtliches. Die Dämpfe des brennenden Schwefels wurden schon von Homer als Räucherungsmittel erwähnt, von Plinius als Reinigungsmittel von Zeugen, von Paracelsus als Bleichmittel für Pflanzenfarben. Dass der Unterschied von der Schwefelsäure im geringeren Sauerstoffgehalt liegt, zeigte 1777 Lavoisier.

Vorkommen. Schweflige Säure entströmt manchen Vulkanen in beträchtlicher Menge.

Darstellung von SO_2, Schwefligsäureanhydrid.

I. Durch Verbrennen von Schwefel
 a) in freiem Sauerstoff oder atm. Luft.
 b) durch Braunstein oder Kupferoxyd.

II. Durch Reduktion von Schwefelsäure
 a) durch Metalle,
 b) durch Kohlenstoff.

ad I. a). Beim Verbrennen von Schwefel in Sauerstoff oder atm. Luft entsteht SO_2 nach der Gleichung

$$S + 2O = SO_2;$$

ferner beim Rösten von Schwefelkiesen

$$2FeS_2 + 11O = Fe_2O_3 + 4SO_2.$$

ad I. b). Schwefel mit Braunstein erhitzt gibt SO_2; denn

$$MnO_2 + 2S = MnS + SO_2;$$

und ebenso mit Kupferoxyd; denn

$$2CuO + 2S = Cu_2S + SO_2.$$

ad II. a). Schwefelsäure mit Kupfer oder Quecksilber bis zum Sieden erhitzt gibt durch Reduktion SO_2 nach den Gleichungen:

$$Cu + 2H_2SO_4 = 2H_2O + CuSO_4 + SO_2$$

$$Hg + 2H_2SO_4 = 2H_2O + HgSO_4 + SO_2.$$

ad II. b). Die Schwefelsäure wird in der Hitze durch Kohle zersetzt; denn $H_2SO_4 + C = CO + SO_2 + H_2O$.

Eigenschaften des Anhydrids. Dasselbe bildet ein farbloses Gas, welches stechend riecht und erstickend wirkt. Es ist 2,2 mal schwerer als die atm. Luft. Ein brennender Körper verlöscht darin, weshalb brennender Schwefel zum Löschen von Kaminbränden verwendet werden kann. Es ist ein leicht koerzibles Gas, welches schon durch — 20^0, oder bei 0^0 durch 2 Atmosphärendruck in eine farblose, bei — $10{,}5^0$ siedende Flüssigkeit verwandelt wird. Durch Verdampfen derselben erstarrt

der Rest krystallinisch und besitzt eine Kälte von — 75°, weshalb dieses Mittel zur Kälteerzeugung häufig verwendet wird.

Das Gas SO_2 nennt man meistens schweflige Säure, weil ein Verwechseln mit der nur in Lösung bekannten Säure H_2SO_3 in diesem Falle nicht zu befürchten ist.

Wasser von 0° löst 68, von 15° 43 Vol. dieses Gases auf.

Trockene schweflige Säure wirkt nicht auf Sauerstoff, bei Gegenwart von Wasser dagegen tritt langsame Oxydation zu Schwefelsäure ein.

Schweflige Säure wirkt kräftig desoxydierend; Übermangansäure wird zu Manganoxydul, Salpetersäure, HNO_3, zu N_2O_3, NO und N_2O desoxydiert. Aus Goldlösung wird metallisches Gold abgeschieden, Bleisuperoxyd erglüht in schwefliger Säure und bildet schwefelsaures Blei nach der Gleichung

$$SO_2 + PbO_2 = PbSO_4,$$

weshalb durch Bleisuperoxyd die schweflige Säure aus Gasgemischen entfernt werden kann.

Mit Zink und Salzsäure, d. h. mit Wasserstoff im status nascendi, bildet schweflige Säure Schwefelwasserstoff

$$SO_2 + 6H = 2H_2O + H_2S.$$

Schweflige Säure bleicht bei Gegenwart von Wasser organische Farbstoffe, jedoch weniger kräftig und deshalb weniger zerstörend wirkend, wie Chlor, indem sie meistens nur farblose, lösliche Verbindungen liefert, welche gut ausgewaschen werden müssen, damit sich die Farbe nicht wieder herstellt.

Ferner ist die schweflige Säure ein kräftiges Desinfektionsmittel, das die Fäulnis hemmt. Deshalb wird brennender Schwefel benützt zum Ausräuchern von Krankenzimmern, sowie der Weinfässer, um die Essiggährung des Weines zu verhüten.

Eigenschaften von H_2SO_3, schwefliger Säure. Dieselbe ist nur als Lösung bekannt, erhaltbar durch Sättigen von Wasser mit dem Anhydrid. Sie besitzt den Geruch des Anhydrids und bleichende Wirkung; sie oxydiert sich an der Luft allmählich zu Schwefelsäure.

Die Salze derselben heissen Sulfite; sie entstehen durch Einwirkung des Anhydrids auf die betreffenden Basen; es gibt, da H_2SO_3 zweibasisch ist, normale und saure Salze, z. B. Na_2SO_3 und $NaHSO_3$.

Nachweisung. Die freie Säure ist durch ihren Geruch und durch die Reduktion mit Zink und Salzsäure zu Schwefel-

wasserstoff leicht erkennbar. Die Sulfite geben mit Barytsalzen einen weissen Niederschlag von $BaSO_3$, der in Wasser unlöslich, aber zum Unterschiede von den schwefelsauren Salzen in Salzsäure löslich ist. Mit stärkeren Säuren versetzt, brausen die Sulfite auf unter Verbreitung des Geruches der schwefligen Säure.

3) H_2SO_4, Schwefelsäure und SO_3, Schwefelsäureanhydrid.

Geschichtliches. Schon Geber spricht von dem aus Alaun durch starke Hitze ausgetriebenen spiritus und seiner auflösenden Kraft. Im 15ten Jahrhundert beschreibt Basilius Valentinus die Darstellung aus kalziniertem Vitriol und durch Verbrennen von Schwefel mit Salpeter. Die erste Bleikammer zur Gewinnung der Schwefelsäure soll 1746 von Dr. Roebuck in Schottland errichtet worden sein.

Im Handel unterscheidet man zwei Arten von Schwefelsäure: 1) die nach den älteren Methoden gewonnene rauchende Schwefelsäure, auch Nordhäuser Vitriolöl genannt, und 2) die nach der in der Mitte des vorigen Jahrhunderts aufgekommenen Methode bereitete englische Schwefelsäure.

Gewinnung und Eigenschaften der rauchenden Schwefelsäure. Dieselbe ist eine Lösung von wasserfreier Schwefelsäure in Schwefelsäure; sie raucht an der Luft, indem das leichtflüchtige Anhydrid verdunstet und mit dem Wassergehalt der Luft Dunstbläschen von Schwefelsäure bildet. Sie heisst auch Nordhäuser Vitriolöl, weil die früheren Fabriken ihren Hauptsitz bei Nordhausen am Harz hatten, und da sie aus Vitriol als eine dicke, ölige Flüssigkeit gewonnen wird.

Wird getrockneter Eisenvitriol, d. i. schwefelsaures Eisenoxydul, geglüht, so zersetzt sich derselbe nach der Gleichung $2FeSO_4 = Fe_2O_3 + SO_3 + SO_2$; d. h. es würde nur die Hälfte der im Vitriol enthaltenen Schwefelsäure als SO_3 gewonnen werden, während die andere Hälfte als SO_2 verloren ginge. Es muss daher zuvor der Eisenvitriol bei Zutritt der Luft durch den Sauerstoff derselben oxydiert werden, damit nicht SO_2, sondern bloss SO_3 entsteht. Man verwendet deshalb besonders die Mutterlaugen, welche bei der Bereitung des Eisenvitriols verbleiben und bereits zum Teil schwefelsaures Eisenoxyd enthalten. Dieselben werden verdampft und bei Luftzutritt schwach kalziniert, um alles Eisenoxydulsalz in basisch schwefelsaures Eisenoxyd zu verwandeln. Damit werden nun Retorten aus feuerfester Schmelztiegelmasse beschickt und eine grössere Anzahl der-

selben in eine gemeinschaftliche Feuerung, sogen. Galeerenöfen, gestellt; darauf wird 24 bis 36 Stunden lang heftig erhitzt. Die überdestillierende wasserfreie Schwefelsäure wird in Vorlagen, die mit englischer Schwefelsäure gefüllt sind, aufgefangen. Man erhält 40 bis 50 Proz. Säure vom trockenen Vitriol; der in den Retorten bleibende Rückstand ist eine rote Masse, Colcothar oder caput mortuum genannt.

Auch aus saurem schwefelsaurem Natrium stellt man rauchende Schwefelsäure dar; es entweicht beim Erhitzen zuerst Wasser und darauf wasserfreie Schwefelsäure nach der Gleichung

$$2\,NaHSO_4 = H_2O + Na_2SO_4 + SO_3;$$

letztere wird, nachdem eine schwächere Säure abdestilliert ist, aufgefangen und das Na_2SO_4 durch englische Schwefelsäure wieder in $NaHSO_4$ verwandelt.

Eine sehr starke rauchende Schwefelsäure wird in neuerer Zeit nach dem Winklerschen Verfahren hergestellt. Es wird dazu der Dampf der englischen Schwefelsäure bei hoher Temperatur zersetzt nach der Gleichung

$$H_2SO_4 = H_2O + SO_2 + O.$$

Diese Gase werden durch englische Schwefelsäure vom Wasser befreit, und dann SO_2 und O über glühenden platinierten Asbest geleitet, wodurch SO_3 entsteht, welches man durch englische Schwefelsäure absorbieren lässt. Die rauchende Schwefelsäure bildet eine braune, ölige, dicke Flüssigkeit von etwa 1,85 sp. G. oder von 79 bis 80° B. Sie enthält dann etwa 19 Proz. SO_3 und 81 Proz. englische Schwefelsäure. Die Winklersche Säure ist weit stärker und enthält 40 bis 50 Proz. SO_3. Besonders das Starcksche Etablissement in Böhmen produziert die rauchende Schwefelsäure.

Dieselbe dient zum Auflösen des Indigos, wobei 1 Teil soviel leistet als 2 Teile englische Schwefelsaure. Besonders die starke Winklersche Säure dient bei der Darstellung des Alizarins zur Überführung von Anthrachinon in die Sulfosäure.

Gewinnung der englischen Schwefelsäure.

a) Theorie derselben. Drei Materialien müssen im gegenseitig richtigen Verhältnis stets geliefert werden:

1) SO_2, durch Verbrennen von Schwefel oder durch Rösten von Schwefelkiesen erzeugt.
2) O, in der Form von atm. Luft.

3) H_2O, durch Ausströmen von Wasserdampf aus einem Dampfkessel.

Diese drei Materialien geben allerdings Schwefelsäure; denn

$$SO_2 + O + H_2O = H_2SO_4;$$

aber diese drei allein würden viel zu langsam auf einander einwirken, so dass von einem fabrikmässigen Betrieb keine Rede sein könnte. Es muss deshalb

4) noch ein Material dazu gegeben werden, das im stande ist, rasch den O der Luft auf SO_2 bei Gegenwart von H_2O zu übertragen.

Dazu ist brauchbar NO, Stickoxydgas, welches bei Ausschluss der Luft farblos ist, aber aus der Luft sofort Sauerstoff aufnimmt und rotgelbe Dämpfe bildet, welche bei spärlichem Luftzutritt aus N_2O_3, Salpetrigsäureanhydrid, bestehen. Letzteres gibt Sauerstoff an schweflige Säure bei Gegenwart von Wasser ab, und wird zu NO, Stickoxyd, welches dann aus der Luft Sauerstoff aufnimmt, und sich sofort wieder zu N_2O_3 oxydiert. Somit lässt sich der Prozess der Bildung von englischer Schwefelsäure ausdrücken durch folgende zwei Gleichungen:

$$\text{I. } SO_2 + H_2O + N_2O_3 = H_2SO_4 + 2NO.$$

$$\text{II. } 2NO + O = N_2O_3.$$

Der Prozess besteht also darin, dass NO immer Sauerstoff aufnimmt und N_2O_3 bildet; letzteres gibt Sauerstoff zur Oxydation der schwefligen Säure ab, und wird wieder NO, worauf dies Spiel von neuem beginnt.

Rein theoretisch genommen, müsste also eine einmal gegebene Menge von NO zur Darstellung einer unbegrenzt grossen Quantität englischer Schwefelsäure genügen. In Wirklichkeit findet jedoch Verlust statt; um denselben möglichst zu verkleinern, benützt man den Umstand, dass starke Schwefelsäure die salpetrigen Dämpfe absorbiert, indem sich sogenannte nitrose Säure bildet. Es passieren deshalb nach dem Verlassen der Fabrikationskammern die noch verbliebenen Gase den Gay-Lussacschen Turm, welcher mit Coaksstücken gefüllt ist, die mit starker Schwefelsäure berieselt werden, wodurch die salpetrigen Dämpfe, welche sonst verloren gingen, als nitrose Säure zurückgehalten werden.

Das zur Fabrikation nötige Stickoxyd, NO, entsteht durch Einwirkung von schwefliger Säure entweder auf Salpetersäure,

HNO_3, oder auf die durch Erhitzen von Natronsalpeter mit Schwefel entstandenen gasförmigen Produkte. Erstere wird durch schweflige Säure bei Gegenwart von Wasser nach folgender Gleichung reduziert:

$$2\,HNO_3 + 2\,SO_2 + H_2O = 2\,H_2SO_4 + N_2O_3.$$

N_2O_3 wird darauf nach obiger Gleichung I weiter zu NO reduziert.

Anmerkung. Diese Theorie ist die 1868 von R. Weber begründete; früher wurde die Peligotsche allgemein angenommen, welche ausdrückbar ist durch die 3 Gleichungen:

1) $2\,HNO_3 + SO_2 = H_2SO_4 + 2\,NO_2$ (Untersalpetersäure).

2) $3\,NO_2 + H_2O = 2\,HNO_3 + NO$.

3) $NO + O = NO_2$.

R. Weber wies nach, dass in den Bleikammern hauptsächlich N_2O_3 (und nicht NO_2) sich bilde, und dass die nach 2) gebildet werden sollende Salpetersäure so verdünnt sein würde, dass sie durch schweflige Säure nicht ohne weiteres leicht und vollständig zersetzt werden könnte.

b) Apparat zur Fabrikation. Die englische Schwefelsäure wird gewonnen A durch Verbrennen von Schwefel,
B durch Rösten von Schwefelkiesen.

ad A. Den einfachsten Apparat stellt Fig. 19 vor. Die

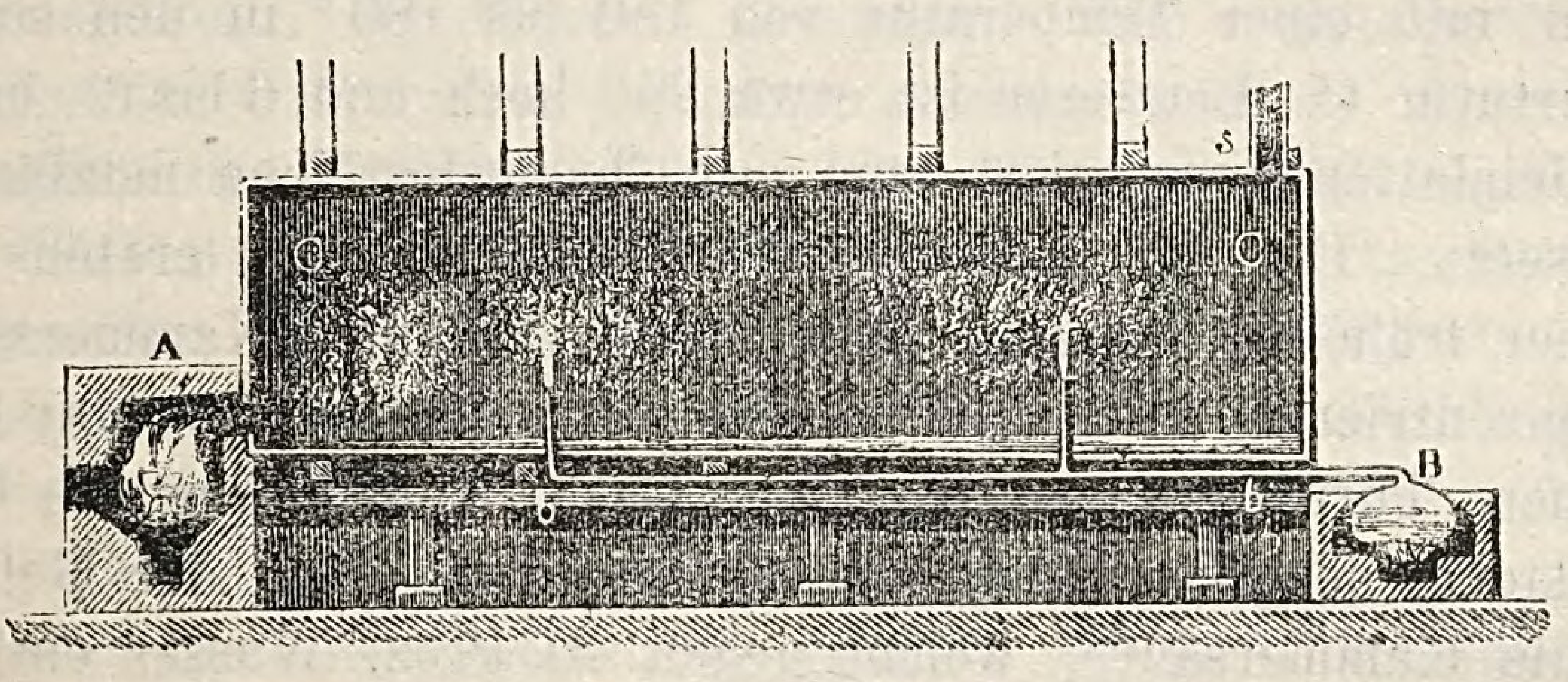


Fig. 19.

schweflige Säure wird hier gebildet durch Verbrennen von Schwefel im gemauerten Ofen A und, mit Luft gemengt, in die Bleikammer C, C, eingeleitet. Aus dem Kessel B wird Dampf durch b, b, in die Kammer eingelassen. Durch Zersetzung von Salpeter mit Schwefelsäure, oder durch Beimengen von Chilisalpeter, $NaNO_3$, zum brennenden Schwefel, werden die nötigen salpetrigen Dämpfe in die Kammer geliefert. Statt einer Bleikammer wird jedoch besser ein System von mehreren Kammern angewendet.

ad B. Die Schwefelkiese werden im Ofen A (Fig. 20) auf dem Roste a geröstet, wobei überschüssige Luft durch b eintritt.

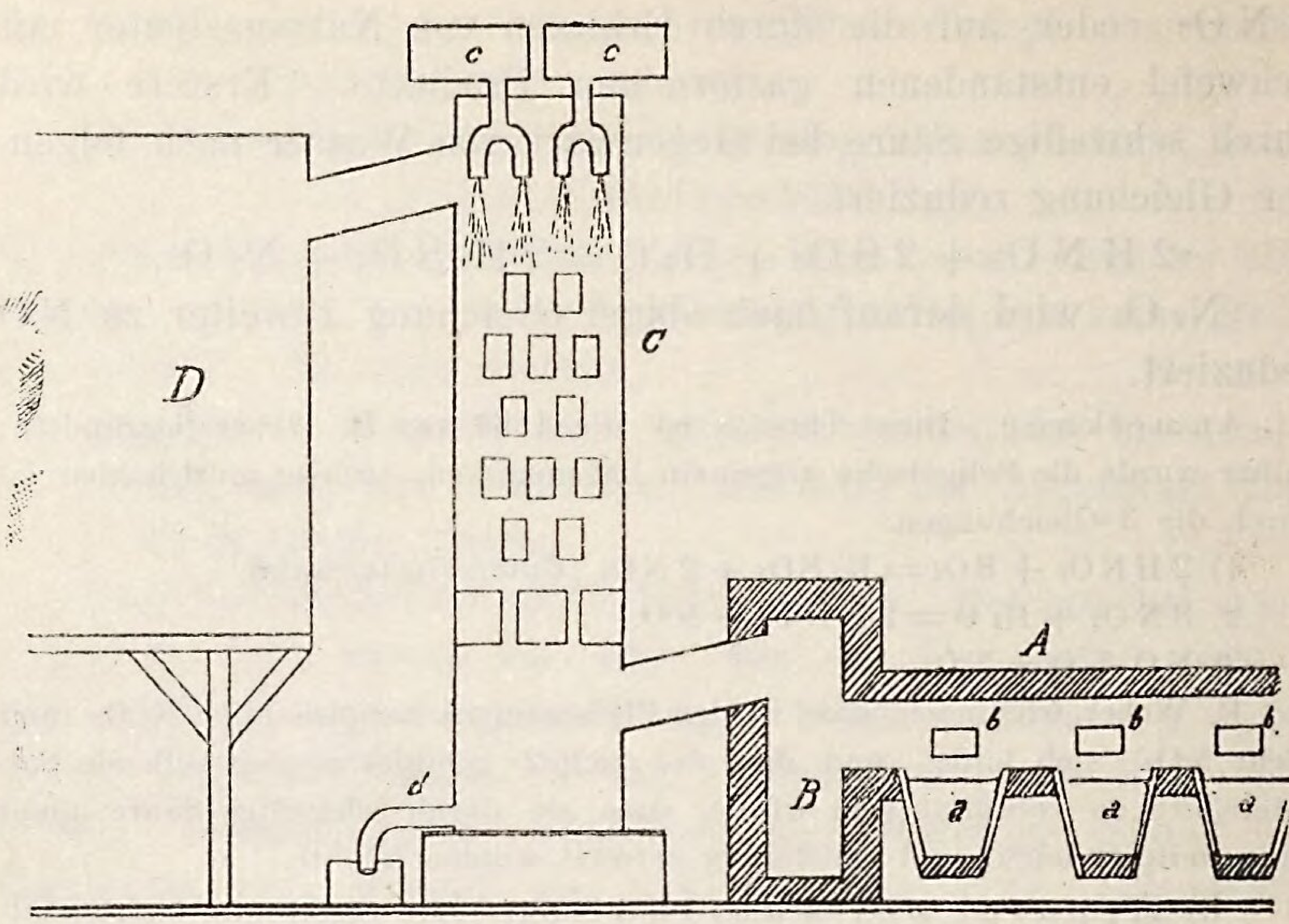


Fig. 20.

Die Gase, SO_2 vermengt mit Luft, passieren die Flugkammer B, in welcher sich arsenige Säure u. s. w. absetzen kann, und gelangen mit einer Temperatur von 150 bis 180° in den sogen. Gloverturm C. Letzterer ist etwa 25′ hoch und 6 bis 8′ breit, aus Bleiplatten konstruiert, und mit Chamottesteinen netzförmig ausgesetzt. Der Zweck desselben ist ein doppelter: erstens die in einer früheren Operation gewonnene verdünnte Kammersäure zu konzentrieren, und zweitens die nitrose Säure des Gay-Lussacschen Turms zu denitrieren. Dazu tropft über die Chamottesteine des Gloverturms herab von dem einen der Gefässe c, c, die Kammersäure, welche gegen 40 Proz. Wasser enthält, und von dem anderen die nitrose Gay-Lussacsche Säure. Die erstere wird beim Herabtropfen über die heissen Steine infolge der Wärme (150—180°) der aufsteigenden Gase konzentriert (von 48—50° B = gegen 60% H_2SO_4 auf 60° B = 78% H_2SO_4), und das frei werdende Wasser wieder in die Bleikammer D geführt, während die so konzentrierte Säure bei d abfliesst. Die nitrose Säure wird im Turme durch Einwirkung von SO_2 und Wasser vollständig denitriert, so dass die salpetrigen Dämpfe wieder in die Bleikammern gelangen.

Das Kammersystem besteht aus einer Reihe von Bleikammern, gewöhnlich 2 bis 5, seltener 1 bis 9. In diesen findet die erwähnte Umsetzung der eingeleiteten Gase, SO_2, Luft- und

Wasserdampf mit der über treppenförmige Steinzeugapparate herabtropfenden Salpetersäure statt. Die aus der letzten Kammer abziehenden Gase werden durch den erwähnten Gay-Lussacschen Turm geleitet, um die salpetrigen Dämpfe als nitrose Säure wieder zu gewinnen.

Was die Grösse der nötigen Bleikammern anbelangt, so braucht eine Fabrik, welche jährlich 30,000 Ztr. englische Schwefelsäure erzeugen will, einen Kubikinhalt der Bleikammern von über 2000 Kubikmeter, und noch mehr bei Verarbeitung von Schwefelkies.

Die Temperatur in den Kammern soll etwas über 40° im Durchschnitt betragen. Der Wasserdampf muss in solcher Menge eingeleitet werden, dass nur eine verdünnte, etwa 60 prozentige Kammersäure erzielt wird, da eine konzentriertere salpetrige Dämpfe zurückhält und damit feste, weisse Krystalle, die sogen. Krystalle der Bleikammern $SO_2 . NO_2 . OH$, liefert. Wird Wasserdampf in genügender Menge eingeleitet, so werden diese Krystalle zersetzt und die salpetrigen Dämpfe wieder frei gegeben.

Durch Konzentration der Kammersäure wird die englische Schwefelsäure des Handels gewonnen. Die vorläufige Konzentration im Gloverturm ist schon erwähnt worden. Durch Eindampfen in Bleipfannen kann die Konzentration nicht über 62° B. = 81½ Proz. H_2SO_4 getrieben werden, da das Blei sonst angegriffen wird. Die weitere wird in Platindestillierblasen vorgenommen. Das Anlagekapital für dieselben ist allerdings sehr bedeutend (50,000 Frs. bei einer täglichen Produktionsfähigkeit von 80 Ztr. engl. Schwefelsäure), jedoch immer einem Eindampfen in Glasretorten vorzuziehen. In der Platinblase wird die verdünntere Säure solange abdestilliert, bis der Rückstand 66° B. = 1,84 sp. G. erlangt hat; derselbe heisst nun englische Schwefelsäure.

Aus 100 Schwefel müssten der Theorie nach 306 Teile H_2SO_4 erhalten werden; bei gutem Betrieb erhält man in Wirklichkeit 290 bis 300 Teile engl. Schwefelsäure von 66° B. Aus 100 Schwefel von Kiesen werden jedoch oft kaum 250 Teile engl. Schwefelsäure gewonnen.

c) Produktion an englischer Schwefelsäure.

Während noch 1867 die Produktion an engl. Schwefelsäure nur 1½ Mill. Ztr. in Deutschland und 3 Mill. in England betrug, stieg dieselbe seitdem in Deutschland auf 7,16 und in England auf gegen 19 Mill. Ztr.

Gewinnung und Eigenschaften von SO_3, Schwefelsäureanhydrid. Dasselbe entsteht bei Einwirkung von glühendem Platin auf ein trockenes Gemeng von SO_2 und O. Besonders nach dem bei der rauchenden Schwefelsäure schon erwähnten Winklerschen Verfahren wird gegenwärtig fabrikmässig SO_3 hergestellt. Aus der rauchenden Schwefelsäure, welche aus SO_3 und H_2SO_4 besteht, erhält man das Anhydrid durch Abdestillieren bei mässiger Temperatur, wobei SO_3 zuerst überdestilliert, weil der Siedepunkt desselben fast 300^0 niedriger liegt, als der von H_2SO_4. (Nach R. Weber lässt sich nur nach oft wiederholter Destillation bei aller Vorsicht aus rauchender Schwefelsäure das wirkliche Anhydrid erhalten.)

Völlig rein ist das Anhydrid (nach R. Weber) bei gewöhnlicher Temperatur eine leicht bewegliche, farblose Flüssigkeit, beim Erkalten bildet sie dem Salpeter ähnliche Krystalle, welche bei $14{,}8^0$ schmelzen und bei $46{,}2^0$ sieden.

Die gewöhnlich für das Anhydrid angesehene, aus der rauchenden Schwefelsäure durch Abdestillieren erhaltbare, feste, zähe, faserig krystallinische Masse von 1,95 sp. G., welche bei 16^0 schmilzt und zwischen 35 bis 46^0 siedet, ist nicht das wirkliche Anhydrid, sondern enthält noch etwas H_2SO_4, wodurch die noch zu erwähnende Pyroschwefelsäure $H_2S_2O_7$ sich bildet. An der Luft raucht diese Masse stark und zischt, in Wasser geworfen, wie glühendes Metall. In starker Glühhitze zersetzt sich SO_3 in SO_2 und O.

Gewinnung und Eigenschaften von H_2SO_4, Schwefelsäure. Verdampft man aus rauchender Schwefelsäure das Anhydrid, so hinterbleibt H_2SO_4. Weit sicherer rein, d. h. genau entsprechend der Formel H_2SO_4, wird sie erhalten, indem man überschüssiges Anhydrid in wenig Wasser auflöst und den Überschuss durch Erhitzen verjagt.

Dieselbe ist eine farb- und geruchlose, ölige, an der Luft nicht rauchende Flüssigkeit von 1,837 sp. G. (bei 15^0); krystallisiert bei -6^0 in Prismen, schmilzt bei 15^0 und beginnt bei 290^0 zu sieden, wobei sie sich jedoch zersetzt unter Abgabe von Anhydrid. Der Siedepunkt steigt hiedurch allmälig auf 338^0, wobei sie immer noch gegen $1\frac{1}{2}$ Proz. Wasser enthält.

H_2SO_4 zieht begierig Wasser an und bildet damit unter bedeutender Temperaturerhöhung Hydrate; das von der Formel $H_2SO_4 . H_2O$ erstarrt bei $+8^0$.

Bei der Verdünnung mit Wasser entsteht solange Temperaturerhöhung, bis das Hydrat $H_2SO_4 . 10 H_2O$ gebildet ist. Nie darf man Wasser in konzentrierte Schwefelsäure giessen, sondern man muss umgekehrt die Schwefelsäure in Wasser einlaufen lassen, da im ersteren Falle infolge der bedeutenden Temperaturerhöhung eine konzentrierte Säure herumgeschleudert werden kann.

Eine starke Säure dient zum Trocknen der Gase, sowie im sogen. Exsikkator, bei welchem unter einer Glasglocke ein wasserfreier Raum durch konzentrierte Schwefelsäure hergestellt ist, damit feuchte Gegenstände bei gewöhnlicher Temperatur darin getrocknet werden können.

Die grosse Affinität der starken Schwefelsäure zu Wasser bewirkt die Verkohlung zahlreicher organischer Substanzen; so wird Holz, Papier, Zucker u. s. w. durch konzentrierte Schwefelsäure verkohlt, indem aus Wasserstoff und Sauerstoff derselben Wasser gebildet und von der Schwefelsäure angezogen wird, während Kohlenstoff sich ausscheidet.

Die Schwefelsäure ist unter günstigen Umständen die stärkste Säure, welche alle übrigen aus ihren Verbindungen austreibt; nur in der Glühhitze wird sie durch die feuerbeständigeren Säuren, nämlich Phosphorsäure, Borsäure und Kieselsäure ausgetrieben.

Die Salze der Schwefelsäure heissen Sulfate, und zwar bildet die Schwefelsäure normale Salze, wie K_2SO_4, und mit den Alkalien auch saure Salze, wie $KHSO_4$, welches bei höherer Temperatur Wasser und SO_3 abgibt und sich in das neutrale Salz verwandelt. Aus der Lösung des $KHSO_4$ in überschüssiger Schwefelsäure krystallisiert $K_2S_2O_7$, doppelschwefelsaures oder pyroschwefelsaures Kalium, welches sich ableitet von einer der Anhydrosäuren der Schwefelsäure; denn $2 H_2SO_4 - H_2O = H_2S_2O_7$, Pyroschwefelsäure oder Doppelschwefelsäure. Diese kann frei erhalten werden durch Auskrystallisieren einer Lösung von SO_3 in H_2SO_4 als eine krystallisierte Verbindung vom Schmelzpunkt 35°.

Nachweisung. Die freie Schwefelsäure lässt sich durch ihre verkohlende Wirkung auf organische Stoffe beim Eindampfen nachweisen. Enthält z. B. Essig freie Schwefelsäure, so wird beim Eindampfen mit Papier letzteres verkohlt. Die löslichen Sulfate geben mit einer Barytsalzlösung einen in Wasser

und Säuren unlöslichen Niederschlag von $BaSO_4$, mit Bleisalzlösung einen in Wasser fast unlöslichen Niederschlag von $PbSO_4$. Beim Glühen mit Soda und Kohle bilden die Sulfate Schwefelnatrium, welches beim Befeuchten Silber schwärzt.

4) $H_2S_2O_3$, unterschweflige = dithionige Säure.

Geschichtliches. Das Natriumsalz wurde 1799 durch Chaussier entdeckt.

Darstellung und Eigenschaften. Dieselbe kann zwar aus ihren Salzen durch eine stärkere Säure frei gemacht werden, zerfällt jedoch in konzentrierter Lösung nach einigen Sekunden und in verdünnter nach mehreren Minuten unter Ausscheidung von Schwefel nach der Gleichung

$$H_2S_2O_3 = H_2O + SO_2 + S.$$

Die Salze führen den Namen Hyposulfite und Thiosulfate.

Besonders das Natriumsalz findet technische Verwendung; es kann erhalten werden durch Kochen einer Lösung von schwefligsaurem Natrium mit Schwefel nach der Gleichung

$$Na_2SO_3 + S = Na_2S_2O_3.$$

Auch beim Kochen der Lösungen der starken Basen mit Schwefel entstehen nebst Schwefelmetallen Hyposulfite, ebenso beim Schmelzen der Alkalien mit Schwefel bei Zutritt der Luft. Auch im Rückstande des Schiesspulvers findet sich stets $K_2S_2O_3$.

Die löslichen Hyposulfite besitzen die wichtige Eigenschaft, Silbersalze und namentlich Chlorsilber aufzulösen; sie dienen deshalb in der Photographie zum sog. Fixieren des Bildes, um den Überschuss des vom Lichte in der camera obscura nicht veränderten Chlor- Brom- oder Jodsilbers zu entfernen, während das durch das Licht reduzierte metallische Silber zurückbleibt. Aus Silber enthaltenden Flüssigkeiten fällt Natriumhyposulfit, mit Säuren versetzt, unlösliches Schwefelsilber. Chlor wird durch Hyposulfite sofort entfernt, weshalb dieselben als Antichlor benützt werden.

Nachweisung. Leicht erkennbar sind die Hyposulfite daran, dass die Lösungen derselben beim Versetzen mit einer stärkeren Säure zuerst klar bleiben, sich aber dann rasch trüben unter Ausscheidung von Schwefel.

5) $H_2 S_2 O_6$, Dithionsäure = Unterschwefelsäure.

Darstellung und Eigenschaften. 1819 stellte Welter dieselbe dar durch Behandeln von Braunstein mit schwefliger Säure nach der Gleichung

$$Mn O_2 + 2 H_2 S O_3 = Mn S_2 O_6 + 2 H_2 O.$$

Dieses Mangansalz verwandelt man mit Baryt in das Barytsalz und macht durch Schwefelsäure die Dithionsäure frei als eine stark saure und leicht zersetzbare Flüssigkeit. Nach Trey ist Unterschwefelsäure eine einbasische Säure, $H S O_3$.

6) $S_2 O_7$, Überschwefelsäureanhydrid.

Dieses Anhydrid soll durch Einwirkung des elektrischen Stromes auf ein Gemeng gleicher Vol. von $S O_2$ und O, oder von $S O_3$ und O entstehen und lange Nadeln bilden.

Bei der Elektrolyse von mit Schwefelsäure ziemlich stark angesäuertem Wasser, soll die Überschwefelsäure von der Formel $S_2 O_7 . H_2 O_2$ oder $S_2 O_7 . 2 H_2 O_2$ entstehen. (Mendelejeff erklärt dieselbe jedoch nicht als eine Säure, sondern als Sulfurylhyperoxyd.)

7) $H_2 S_3 O_6$, Trithionsäure.

Darstellung und Eigenschaften. Das Kaliumsalz bildet sich beim Kochen einer Lösung von saurem schwefligsaurem Kalium mit Schwefel nach der Gleichung:

$$6 K H S O_3 + 2 S = 2 K_2 S_3 O_6 + K_2 S_2 O_3 + 3 H_2 O;$$

ferner durch Einwirkung von $S O_2$ auf $K_2 S_2 O_3$, nämlich $2 K_2 S_2 O_3 + 3 S O_2 = 2 K_2 S_3 O_6 + S$; ferner bildet schwefligsaures Kalium mit bei 138° siedendem Chlorschwefel $K_2 S_3 O_6$.

Die aus den Salzen in Freiheit gemachte Trithionsäure ist eine saure Flüssigkeit, welche sich leicht zersetzt nach der Gleichung $H_2 S_3 O_6 = H_2 S O_4 + S O_2 + S$.

8) $H_2 S_4 O_6$, Tetrathionsäure.

Darstellung und Eigenschaften. Das Natriumsalz entsteht durch Versetzen einer Lösung von $Na_2 S_2 O_3$ mit Jod, solange als die Farbe des Jods verschwindet, und zwar quantitativ genau nach der Gleichung:

$$2 Na_2 S_2 O_3 + 2 J = 2 Na J + Na_2 S_4 O_6.$$

Aus dem Salze durch eine stärkere Säure frei gemacht, bildet sie eine stark saure Flüssigkeit, welche in verdünnter Lösung in der Kälte sich unzersetzt erhält, bei Konzentration dagegen zerfällt.

9) $H_2 S_5 O_6$, Pentathionsäure.

Darstellung und Eigenschaften. Diese Säure ist 1845 von Wackenroder entdeckt worden. Die Existenz dieser Verbindung ist in neuerer Zeit teils behauptet, teils geläugnet worden; im letzteren Falle wurde sie als Tetrathionsäure angesehen, indem $H_2 S$ und $S O_2$ in wässeriger Lösung unterschweflige Säure geben, welche durch $S O_2$ zu Tetrathionsäure oxydiert wird.

Nach Wackenroder soll dieselbe entstehen, wenn gleiche Vol. von $S O_2$ und $H_2 S$ bei Gegenwart von Wasser zusammentreffen, nach der Gleichung:

$$5 S O_2 + 5 H_2 S = H_2 S_5 O_6 + 5 S + 4 H_2 O.$$

Ferner soll durch Versetzen einer gesättigten Jodlösung in Jodkalium mit unterschwefligsaurem Blei, $Pb S_2 O_3$, und Zersetzung des Filtrats mit

Schwefelwasserstoff die Pentathionsäure entstehen und sich selbst durch Eindampfen konzentrieren lassen, als eine saure, bei gewöhnlicher Temperatur beständige Lösung.

Die Verbindung des Selens mit Wasserstoff.

Darstellung und Eigenschaften. H_2Se, Selenwasserstoff, entsteht beim Auflösen von Seleneisen in verdünnter Schwefelsäure, oder durch Erhitzen von Selen in Wasserstoff, als ein farbloses, übel riechendes Gas, welches giftig und in Wasser löslich ist, und sich ähnlich wie Schwefelwasserstoff verhält, so dass es aus den Salzlösungen der Erzmetalle Selenmetalle fällt.

Die Verbindungen des Selens mit Sauerstoff.

Zwischen Selen und Sauerstoff ist nur die Verbindung SeO_2, Selenigsäureanhydrid bekannt, von Säuren

H_2SeO_3, selenige Säure und

H_2SeO_4, Selensäure.

SeO_2, Selenigsäureanhydrid und H_2SeO_3, selenige Säure.

Darstellung. Durch Verbrennen des Selens in Sauerstoff entsteht das Anhydrid, die Säure dagegen durch Einwirkung von konz. Salpetersäure auf Selen und Abdampfen des Überschusses der ersteren.

Eigenschaften. Das Anhydrid bildet weisse, nadelförmige Krystalle, die in Wasser leicht löslich sind; die heiss bereitete wässerige Lösung gibt beim Erkalten Krystalle von H_2SeO_3. Aus der Lösung fällen reduzierend wirkende Agentien, wie schweflige Säure oder Schwefelwasserstoff, rotes Selen.

H_2SeO_4, Selensäure.

Darstellung. Dieselbe wurde 1827 von Mitscherlich dargestellt durch Zusammenschmelzen von Selen mit Salpeter bei hoher Temperatur. Das gebildete K_2SeO_4 wurde durch salpetersaures Blei in $PbSeO_4$ verwandelt und letzteres durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Auch durch Einwirkung von Chlor auf Selen bei Gegenwart von Wasser wird Selensäure erhalten.

Eigenschaften. Sie bildet eine farblose, stark saure Flüssigkeit, siedet bei 280° und zersetzt sich bei etwas höherer Temperatur in selenige Säure und Sauerstoff. Die Salze sind isomorph und sehr ähnlich mit den schwefelsauren Salzen.

Die Verbindung von Tellur mit Wasserstoff.

Darstellung und Eigenschaften. H_2Te, Tellurwasserstoff, entsteht durch Auflösen von Tellurnatrium in Salzsäure nach der Gleichung $Na_2Te + 2HCl = 2NaCl + H_2Te$, als ein farbloses, übel riechendes Gas, welches in Wasser leicht löslich ist und mit blauer Flamme verbrennt.

Die Verbindungen des Tellurs mit Sauerstoff.

Zwei Verbindungen sind bekannt

TeO_2, Tellurigsäureanhydrid und

TeO_3, Tellursäureanhydrid.

TeO_2, Tellurigsäureanhydrid und H_2TeO_3, tellurige Säure.

Darstellung. Das 1802 von Klaproth erhaltene Anhydrid bildet sich

beim Verbrennen von Tellur in trockener Luft; die Säure entsteht durch Auflösen von Tellur in Salpetersäure.

Eigenschaften. Das Anhydrid ist farblos, krystallinisch und nur wenig löslich; die Säure ist farblos, erdig und geht schon bei 40° in das Anhydrid über.

TeO_3, Tellursäureanhydrid und H_2TeO_4, Tellursäure.

Darstellung. Das Kaliumsalz dieser 1832 von Berzelius entdeckten Säure entsteht durch Schmelzen von telluriger Säure mit Salpeter; durch Herstellung des Barytsalzes und Zersetzung des letzteren mit Schwefelsäure gewinnt man die Säure. Das Anhydrid entsteht durch Erhitzen der Säure.

Eigenschaften. Die Säure bildet farblose Prismen, reagiert schwach sauer und ist in Wasser leicht löslich. Beim Erhitzen entsteht das Anhydrid als ein gelbes, in Wasser und Säuren unlösliches Pulver.

Die Verbindungen der dreiwertigen Nichtmetalle.

Die Verbindungen des Stickstoffs mit Wasserstoff.

Vier Verbindungen des Stickstoffs mit Wasserstoff sind anzunehmen:

H_4N, Ammonium; H_3N, Ammoniak; H_2N, Amid; HN, Imid.

Das H_4N ist nicht ganz sicher isoliert, dagegen mit Quecksilber verbunden als Ammoniumamalgam, sowie in den Ammoniaksalzen bekannt. Amid und Imid sind nicht isolierbar, sondern werden nur in vielen, besonders in organischen, Verbindungen als Ammoniakreste angenommen. Von grosser Wichtigkeit ist dagegen.

H_3N, Ammoniak.

Geschichtliches. Ammoniakverbindungen waren den Alten als eigentümliche Körper nicht bekannt; Herodot im 5ten Jahrhundert vor Chr. versteht unter ἀμμονιακὸν nicht eine Ammoniakverbindung, sondern Steinsalz. Der Name stammt her vom Tempel des Jupiter Ammon in Lybien, von ἄμμος, Sand. Die Darstellung des Salmiaks aus Harn und Salz lehrte zuerst Geber. Kohlensaures Ammoniak bereitete im 15ten Jahrhundert Basilius Valentinus aus Salmiak und kohlensaurem Kali. Das kaustische Ammoniak wurde mit Sicherheit erst 1716 von Kunkel gewonnen. Priestley stellte 1744 zuerst das Ammoniak als Gas rein her und nannte es alcaline air. Die Zusammensetzung desselben bestimmte 1785 Berthollet.

Vorkommen. Findet sich nicht frei in der Natur, dagegen als kohlensaures, salpetrigsaures und salpetersaures Ammonium in der Luft, im Regenwasser, im Erdboden u. s. w. als das Produkt des Fäulnisprozesses. Ferner enthält der gefaulte Harn, der Guano, die Schlangenexkremente u. s. w. Am-

moniaksalze. Die wichtigste Quelle zur Darstellung von Ammoniak und der Ammoniaksalze bildet gegenwärtig das als Nebenprodukt bei der Gasfabrikation erhaltene Gas- oder Ammoniakwasser, welches kohlensaures Ammonium und Schwefelammonium enthält. Bei der trockenen Destillation Stickstoff haltiger, organischer Stoffe bilden sich stets Ammoniaksalze.

Darstellung von H_3N.
I. Aus Ammoniaksalzen durch eine stärkere Base.
II. Aus Gaswasser und anderen Produkten der trockenen Destillation.
III. Durch Erwärmen von Salmiakgeist.
IV. Durch Glühen Stickstoff enthaltender organischer Stoffe mit starken Basen.
V. Durch Reduktion der salpetersauren Salze.

ad I. Salmiak oder kohlensaures Ammoniak wird mit gebranntem und abgelöschtem Kalk versetzt, mit etwas Wasser zu einem dicken Brei angerührt und erwärmt, im kleinen in Glasgefässen, im grossen in eisernen Destillierapparaten, wodurch H_3N frei wird.

$$2\,NH_4Cl + CaH_2O_2 = CaCl_2 + 2\,H_2O + 2\,H_3N.$$

Der Salmiak liefert 31,7 Proz. H_3N.

ad II. Das Gas- oder Ammoniakwasser wird in ungeheueren Massen als Nebenprodukt bei der Bereitung des Leuchtgases aus Steinkohlen erhalten, nämlich 9 bis 10 Proz. vom Gewichte der letzteren. Ein Kubikmeter Gaswasser enthält ungefähr $^1/_4$ Ztr. H_3N und kann etwa 1 Ztr. schwefelsaures Ammoniak liefern. Im Gaswasser ist das Ammoniak als kohlensaures Salz und als Schwefelammonium, sowie in Cyanüren enthalten. In grossen Kesseln wird das Gaswasser unter Zusatz von gebranntem Kalk destilliert, wodurch Ammoniak frei und, je nach der gewünschten Verwendung, in Wasser oder in Säuren eingeleitet wird.

ad III. Wird Salmiakgeist, d. i. eine Lösung von Ammoniak in Wasser, erwärmt, so destilliert Ammoniakgas ab, während Wasser zurückbleibt. Da ein Liter Wasser bei 15° über

700 Liter H_3N absorbiert, so erhält man durch Erwärmen von 1 Liter gesättigtem Salmiakgeist über 700 Liter freies H_3N.

ad IV. Die organischen, Stickstoff enthaltenden Stoffe liefern beim Glühen mit Natronkalk H_3N, auf welchem Prinzip die Bestimmung des Stickstoffs in organischen Körpern nach der Will-Varrentrappschen Methode beruht.

ad V. Die Nitrate geben mit Kalilauge und Zink gekocht H_3N. Die Methode von Schulze zur Bestimmung der Salpetersäure gründet sich darauf.

Eigenschaften. Ammoniak ist ein farbloses, alkalisches Gas von 0,589 sp. G. Es besitzt einen heftigen, stark zu Thränen reizenden Geruch; rotes Lackmus wird darin blau, Kurkumapapier bei Gegenwart von Wasser braun, beim Trocknen verschwindet jedoch wieder die braune Farbe.

In der Glühhitze zerfällt das Ammoniak, und zwar liefern 2 Vol. desselben 3 Vol. Wasserstoff und 1 Vol. Stickstoff. In reinem Sauerstoff ist es brennbar, nur schwierig an der Luft; mit reinem Sauerstoff gemengt, kann beim Entzünden Explosion eintreten. Es ist ein leicht koerzibles Gas, völlig getrocknet (durch Kalk) wird es durch eine Kälte von -50^0, oder bei -30^0 durch 1,1, bei 0^0 durch 4,8, bei 10^0 durch $6\frac{1}{2}$ Atmosphärendruck in eine farblose Flüssigkeit verwandelt, welche unter -75^0 krystallinisch erstarrt. Das verdichtete Ammoniak verdampft schnell an der Luft und erzeugt dadurch bedeutende Kälte.

In Wasser ist Ammoniak leicht löslich, so dass 1 Vol. Wasser von 0^0 gegen 1000 Vol. desselben löst. Bei der Auflösung von Ammoniak in Wasser wird Wärme frei; das Volumen der Flüssigkeit nimmt dabei sehr merklich zu und das sp. G. infolge dessen ab, so dass durch letzteres der Gehalt an Ammoniak bestimmt werden kann.

So hat eine	36 prozentige	Lösung	das	sp.	G.	0,884
	33 „	„	„	„	„	0,890
	29 „	„	„	„	„	0,900
	10 „	„	„	„	„	0,960

Im Handel heisst eine Ammoniaklösung Salmiakgeist.

Anwendung. Der Salmiakgeist findet zahlreiche Anwendungen, zur Gewinnung von Soda aus Kochsalz nach dem Ammoniakverfahren, in der Färberei und zur Eisgewinnung in der Carreschen Eismaschine.

Die letztere macht Gebrauch von der Verdunstungskälte, welche das durch Druck verdichtete Ammoniak beim Verdampfen liefert. Eine solche Maschine, die 4 Ztr. Eis per Stunde produziert, kostet jedoch 21000 Mark, wobei, wenn Tag- und Nachtbetrieb möglich, die Kosten nur gegen 35 Pf. per Zentner Eis betragen sollen.

Die Eiserzeugung lässt sich in einfachster Weise durch folgende Einrichtung ermöglichen. Die schmiedeiserne Flasche a (Fig.21) wird mit starkem Salmiakgeist gefüllt, und die gebogene eiserne Röhre b mit dem dickwandigen Glasansatz e luftdicht bei c eingeschraubt. Wird nun a durch die Feuerung f erwärmt, so wird rasch viel Ammoniakgas frei, welches, da der ganze Apparat luftdicht geschlossen ist, sich infolge des entstandenen Druckes in e als Flüssigkeit kondensiert. Wird darauf das Wasser in a rasch erkaltet, so destilliert von e Ammoniakgas in das Wasser von a zurück, wodurch um e eine solche Kälte erzeugt wird, dass das Wasser im Gefäss g gefriert.

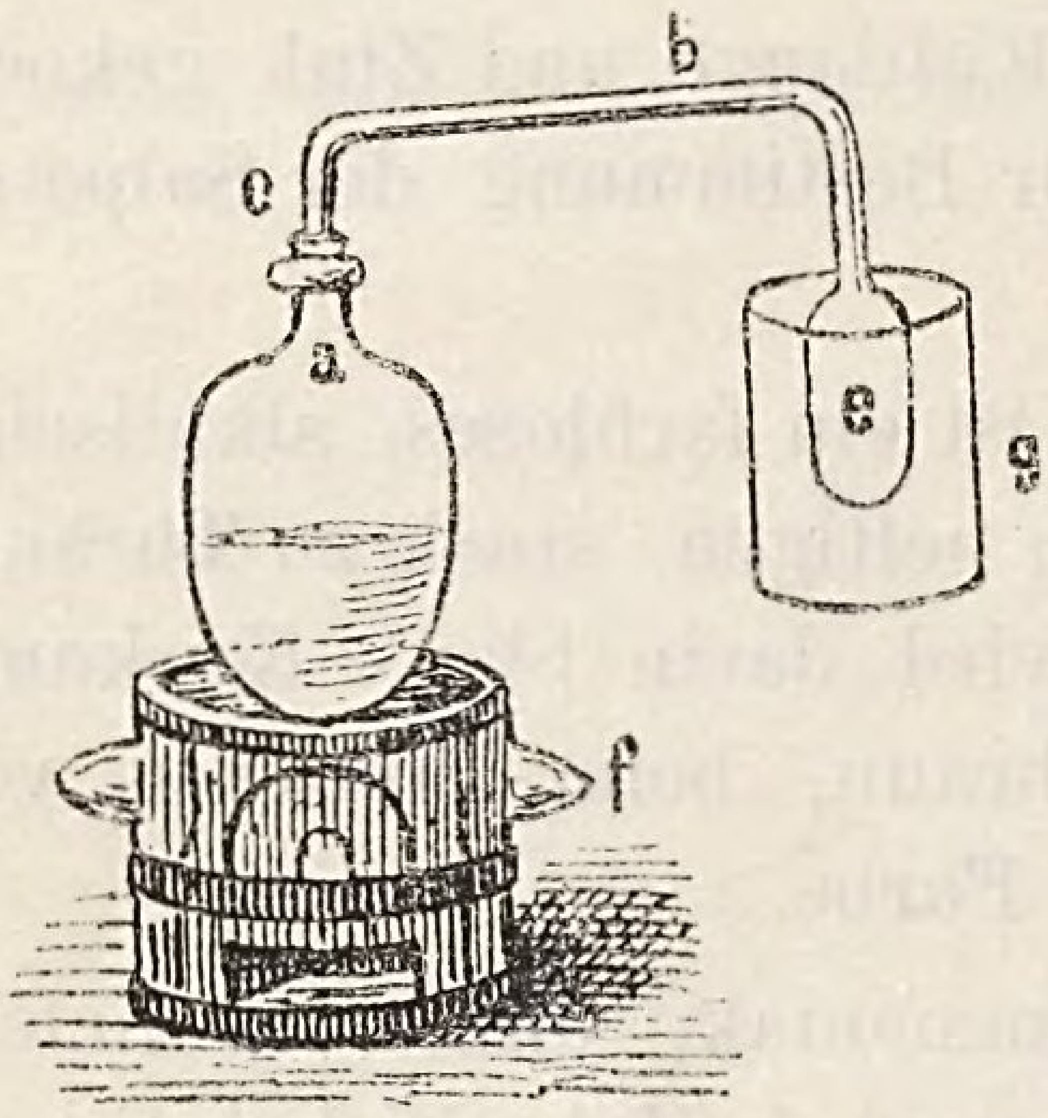


Fig. 21.

Nachweisung. Ammoniak lässt sich leicht erkennen an seinem Geruch und an der alkalischen Reaktion; ferner bildet es mit Salzsäure weisse, schwere Nebel von Salmiak. Mit Kupferlösung befeuchtetes Papier wird durch H_3N dunkelblau, eine Lösung von Quecksilberjodid in Jodkalium (Nesslersches Reagenz) braun.

Mit einer Lösung von Platinchlorid gibt (mit Salzsäure neutralisiertes) Ammoniak einen gelben Niederschlag, den sogen. Platinsalmiak ($2\,NH_4Cl$, $PtCl_4$), welcher zur quantitativen Bestimmung des Ammoniaks dient.

H_4N, Ammonium.

Gut herstellbar sind Amalgame desselben, d. h. Legierungen mit Quecksilber. So gibt Natriumamalgam mit Salmiak Ammoniumamalgam als eine schwammige, butterweiche Masse. Durch Einwirkung von Ammoniak auf Kalium entsteht H_3KN, Kaliumammonium, als dunkelrote Flüssigkeit, welche mit Salmiak eine dunkelblaue, metallglänzende Flüssigkeit bildet, die für freies Ammonium gehalten wurde.

Die Verbindungen des Stickstoffs mit den Halogenen.

Cl_3N, Chlorstickstoff.

Darstellung. Diese 1812 von Dulong entdeckte Verbindung bildet sich bei Einwirkung von Chlor auf überschüssiges Ammoniak oder Ammoniaksalze.

$$H_3N + 6\,Cl = 3\,HCl + Cl_3N.$$

Eigenschaften. Chlorstickstoff ist eine ölige Flüssigkeit von 1,6 sp. G.,

unlöslich in Wasser. Derselbe explodiert heftig mit Feuererscheinung, oft von selbst ohne nachweisbare Ursache, sicher zwischen 90 und 100°.

Br_3N, Bromstickstoff.

Bildet sich aus Chlorstickstoff und Bromkalium als ein explosibles, dunkles Öl.

J_3N, Jodstickstoff.

Derselbe wurde von Courtois beobachtet und bildet sich bei Einwirkung einer gesättigten Jodtinktur auf Ammoniak als braunschwarzes Pulver, das bei gewöhnlicher Temperatur beim Berühren explodiert.

Die Verbindungen des Stickstoffs mit Sauerstoff.

Hieher gehören folgende sieben Verbindungen:

1) N_2O, Stickstoffoxydul.
2) NO, Stickstoffoxyd.
3) $H_2N_2O_2$ (oder vielleicht $H_4N_4O_5$) untersalpetrige Säure.
4) N_2O_3, Salpetrigsäureanhydrid und dazu gehörend HNO_2, salpetrige Säure.
5) NO_2, Untersalpetersäure oder Stickstoffperoxyd.
6) N_2O_5, Salpetersäureanhydrid und dazu gehörend HNO_3, Salpetersäure.
7) NO_3, Übersalpetersäureanhydrid.

1) N_2O, Stickstoffoxydul oder Stickoxydul.

Geschichtliches. Wurde 1772 von Priestley erhalten durch Reduktion von Stickstoffoxyd (NO) mit feuchtem Eisen. Die berauschende Eigenschaft desselben beobachtete 1800 Davy.

Darstellung. Durch vorsichtiges Erhitzen von trockenem salpetersaurem Ammonium auf 170°.

$$H_4N\,.\,NO_3 = N_2O + 2\,H_2O.$$

Schwierig und unrein wird es erhalten durch Einwirkung von SO_2 auf NO, oder von sehr verdünnter Salpetersäure auf Zink in der Kälte.

Eigenschaften. Es ist ein farbloses Gas von schwachem Geruch und 1,5 sp. G. Beim Einatmen wirkt es berauschend, daher auch Lust- oder Lachgas genannt, und erzeugt schliesslich Bewusstlosigkeit.

Brennende Körper verbrennen darin, fast wie in reinem Sauerstoff, so dass ein an der Luft nur glimmender Holzspan sich darin entzündet, wie in Sauerstoff. In Wasser ist es löslich, indem 100 Vol. Wasser bei 0° 130, bei 15° 78 Vol. dieses Gases absorbieren. Durch einen Druck von 20 Atmosphären bei — 25°, oder von 36 Atm. bei 0°, oder von 83 Atm. bei 40° verdichtet es sich zu einer farblosen Flüssigkeit, die bei —88°

siedet und bei —115° erstarrt. Mit Schwefelkohlenstoff verdampfend entsteht eine Kälte von —140°, die grösste Kälte, die zu erzeugen möglich ist.

Bei hoher Temperatur zerfällt N_2O in Stickstoff und Sauerstoff.

Erkennung. Ein an der Luft glimmender Holzspan entzündet sich darin. Vom Sauerstoff lässt es sich dadurch unterscheiden, dass Stickoxydgas (NO) mit Stickoxydul nicht rote Dämpfe bildet, wie mit Sauerstoff.

Anwendung. Es wird als Anästhetikum besonders von Zahnärzten benützt, wozu gegenwärtig in schmiedeisernen Flaschen komprimiertes aufbewahrt wird; eine solche Flasche enthält gegen 850 Gramm = 431 Liter Gas. Ferner wird es benützt im komprimierten Zustand, mit Schwefelkohlenstoff vermengt, zur Erzielung der niedersten Temperatur, besonders bei der Kompression schwer koerzibler Gase.

1) NO, Stickstoffoxyd oder Stickoxyd.

Geschichtliches. van Helmont beobachtete anfangs des siebzehnten Jahrhunderts dasselbe bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Metalle als Gas auftretend. 1772 wurde es von Priestley genauer untersucht und zur Eudiometrie verwendet.

Darstellung. I. Durch Auflösen von Kupfer in Salpetersäure.

II. Durch Kochen von Eisenchlorür mit Salzsäure und Salpeter.

III. Durch Einwirkung von SO_2 auf Salpetersäure.

IV. Durch Glühen von Salpeter mit Chromoxyd und kohlensaurem Kalium.

ad I. Die Salpetersäure muss verdünnt sein auf 1,2 sp. G. und darf nur gelinde erwärmt werden. Der Vorgang ist

$$3\,Cu + 8\,HNO_3 = 3\,Cu(NO_3)_2 + 4\,H_2O + 2\,NO.$$

ad II. Bei Abschluss der Luft tritt folgende Umsetzung ein

$$6\,FeCl_2 + 2\,KNO_3 + 8\,HCl = 2\,KCl + 3\,Fe_2Cl_6 + 4\,H_2O + 2\,NO.$$

ad III. Bei Einwirkung von SO_2 auf Salpetersäure erfolgt die Reaktion

$$2\,HNO_3 + 3\,SO_2 + 2\,H_2O = 3\,H_2SO_4 + 2\,NO.$$

ad IV. Durch Glühen von Salpeter mit Chromoxyd und kohlensaurem Kalium bei Ausschluss der Luft (im Kohlensäurestrom) tritt folgende Zersetzung ein

$$2\,KNO_3 + Cr_2O_3 + K_2CO_3 = 2\,K_2CrO_4 + CO_2 + 2\,NO.$$

Eigenschaften. Stickoxyd ist ein farbloses, neutral reagierendes Gas von 1,04 sp. G.; dasselbe lässt sich bei -11^0 durch 104 oder bei $+8^0$ durch 270 Atmosphärendruck verdichten. In Berührung mit Luft oder Sauerstoff bildet es gelbrote Dämpfe, bestehend bei Überschuss von Sauerstoff aus NO_2, bei beschränkter Sauerstoffmenge aus N_2O_3. Wegen seiner Fähigkeit, den Sauerstoff zu entfernen, wurde es früher in der Eudiometrie benützt. Stickoxyd kann den Verbrennungsprozess sehr leicht brennbarer oder sehr stark erhitzter Körper unterhalten. So verlöscht rotglühende Kohle darin, während weissglühende fortbrennt. Schwefelkohlenstoffdampf verbrennt in Stickoxyd mit intensiv weissem Licht, welches reich an chemisch wirksamen Strahlen ist, so dass z. B. ein Gemeng von Chlor und Wasserstoffgas durch dieses Licht zur Explosion gebracht wird, gerade wie durch direktes Sonnenlicht. Zur Photographie benützt man deshalb eine mit Schwefelkohlenstoff gefüllte Lampe, wobei in die Flamme Stickoxydgas eingeleitet wird.

Reduzierende Mittel verwandeln Stickoxyd in Stickoxydul; so bewirkt auch SO_2 teilweise Reduktion. In Wasser ist Stickoxyd nur sehr wenig löslich.

Erkennung. Bildet an der Luft rote Dämpfe; von Eisenvitriollösung wird es mit braunschwarzer Farbe absorbiert, ferner von Schwefelsäure unter Bildung eines krystallinischen Körpers.

3) $H_2N_2O_2$ (oder $H_4N_4O_5$?), untersalpetrige Säure.

Die Salze derselben entstehen durch Reduktion der salpetersauren und salpetrigsauren Salze durch Natriumamalgam oder durch Eisenhydroxydul; z. B. 10 Teile Eisenvitriol werden in Wasser gelöst, mit Kalkmilch neutral gemacht und 1 Teil salpetrigsaures Natrium dazu gegeben. Die hierauf abfiltrierte Lösung liefert mit salpetersaurem Silber $Ag_2N_2O_2$, Silberhyponitrit oder Nitrosylsilber, welches als das Silbersalz der Säure $H_2N_2O_2$ sich betrachten lässt. Nach Berthelot und Ogier soll jedoch der Niederschlag entsprechend der Formel $Ag_4N_4O_5$ zusammengesetzt sein.

4) N_2O_3, Salpetrigsäureanhydrid und HNO_2, salpetrige Säure.

Geschichtliches. Wurde 1774 von Scheele für phlogistisierte Salpetersäure gehalten, 1776 von Lavoisier als eine Verbindung von Stickoxyd mit Salpetersäure angesehen, und 1816 von Berzelius als salpetrige Säure zum Unterschiede von der Untersalpetersäure anerkannt.

Darstellung. Das Anhydrid wird erhalten:

I. Durch Einwirkung von 4 Vol. Stickoxydgas auf 1 Vol. Sauerstoff bei sehr starker Abkühlung nach der Gleichung $2NO + O = N_2O_3$.

II. Stärkmehl mit verdünnter Salpetersäure erwärmt, gibt reichliche Mengen rotgelber Dämpfe, aus welchen bei — 20° N_2O_3 gewonnen wird. Die Säure nach der Formel HNO_2 ist aus dem Anhydrid und etwas Wasser nicht darstellbar, indem folgende Zersetzung eintritt: $3N_2O_3 + H_2O = 2HNO_3 + 4NO$; mit grösseren Mengen Wasser dagegen entsteht eine verdünnte Lösung von HNO_2, welche sich einige Zeit unzersetzt erhält.

Eigenschaften. Das Anhydrid ist unter 0° eine tiefblaue Flüssigkeit und soll bis zu 150° in Dampfform bestehen können, sich nur langsam zersetzend unter Bildung von NO und NO_2.

Die Salze der salpetrigen Säure heissen Nitrite; sie finden sich teilweise als Begleiter der salpetersauren Salze in der Natur, welch letztere häufig Spuren von Nitriten enthalten.

Nachweisung. Die Nitrite geben ähnliche Reaktionen wie die salpetersauren Salze, unterscheiden sich jedoch dadurch, dass Jodkalium haltiger Kleister durch die Nitrite beim Ansäuern mit Schwefelsäure gebläut wird infolge von Jodausscheidung, während die salpetersauren Salze erst nach Zusatz von Zink einwirken, indem sich durch Reduktion hiebei Nitrite bilden.

5) NO_2, Untersalpetersäure oder Stickstoffperoxyd.

Darstellung. I. Durch Erhitzen von salpetersaurem Blei $Pb(NO_3)_2 = PbO + O + 2NO_2$.

II. Durch Abdestillieren aus rauchender Salpetersäure, welche eine Lösung von NO_2 in HNO_3 ist.

III. Aus 2 Vol. NO und 1 Vol. Sauerstoff, denn $NO + O = NO_2$.

Eigenschaften. Diese Verbindung bildet gelbrote, erstickend wirkende Dämpfe, deren sp. G. 1,589 ist, weshalb das Molekül zu NO_2 und nicht, wie von Mehreren angenommen, zu N_2O_4 (Stickstofftetroxyd) zu setzen ist. Bei — 20° bildet NO_2 farblose, prismatische Krystalle, welche bei — 11° schmelzen und unter 0° eine farblose Flüssigkeit bilden, die bei + 28° siedet.

Oxydierbare Körper werden durch NO_2 oxydiert, aus Jodmetallen wird Jod freigemacht.

NO_2 ist keine eigentliche Säure, indem sie keine Salze bildet. Mit Wasser zersetzt sie sich

$$3NO_2 + H_2O = 2HNO_3 + NO,$$

mit Basen bildet sie Nitrite und Nitrate z. B.

$$2NO_2 + 2KHO = KNO_2 + KNO_3 + H_2O.$$

6) N_2O_5, Salpetersäureanhydrid und HNO_3, Salpetersäure.

Geschichtliches. Geber im 8. Jahrhundert hat den Salpeter häufig erwähnt und erhielt daraus durch Glühen mit Kupfervitriol und Alaun die Salpetersäure als Destillat. Cavendish fand 1784, dass elektrische Funken aus Stickstoff und Sauerstoff eine Lackmus rötende Säure bilden, und dass diese Säure Salpetersäure ist. Lavoisier analysierte 1786 diese Säure näher. Das Anhydrid derselben wurde 1849 von Deville dargestellt.

Darstellung und Eigenschaften von N_2O_5, Salpetersäureanhydrid. Dasselbe wird gewonnen dureh Leiten von trockenem Chlor über trockenes salpetersaures Silber bei 50° und Kondensation der Zersetzungsprodukte durch Kältemischung, nach der Gleichung $2Cl + 2AgNO_3 = 2AgCl + O + N_2O_5$; oder durch Vermischen von 63 Teilen Salpetersäure und 71 Teilen wasserfreier Phosphorsäure bei 0° mit darauf folgendem, sehr gelindem Erwärmen. Das Anhydrid bildet in der Kälte farblose Krystalle, die bei gewöhnlicher Temperatur gelb werden, bei 30° schmelzen, bei 45° sieden und bei stärkerem Erwärmen explodieren.

Salpetersäure des Handels. Zwei Sorten kommen im Handel vor 1) das Scheidewasser, welches eine verdünnte Salpetersäure von 1,33—1,42 sp. G., oder von 52—70 Proz. HNO_3, ist, und 2) die rote oder rauchende Salpetersäure, welche eine Auflösung von NO_2 in HNO_3 bildet und das sp. G. 1,48—1,55 besitzt.

Scheidewasser. Dasselbe wird fabrikmässig durch Destillation von Chilisalpeter ($NaNO_3$) mit der Kammersäure der Schwefelsäurefabriken in eisernen Retorten C (Fig. 22) gewonnen, wodurch bei 123° die Salpetersäure überdestilliert und in Flaschen von Steinzeug A, die durch Wasser abgekühlt werden, sich verdichtet. Auch eiserne Destillierblasen sind dazu in Gebrauch, während früher sog. Galeerenöfen üblich waren, in welchen aus einer Anzahl von Glasretorten, beschickt mit Salpeter und

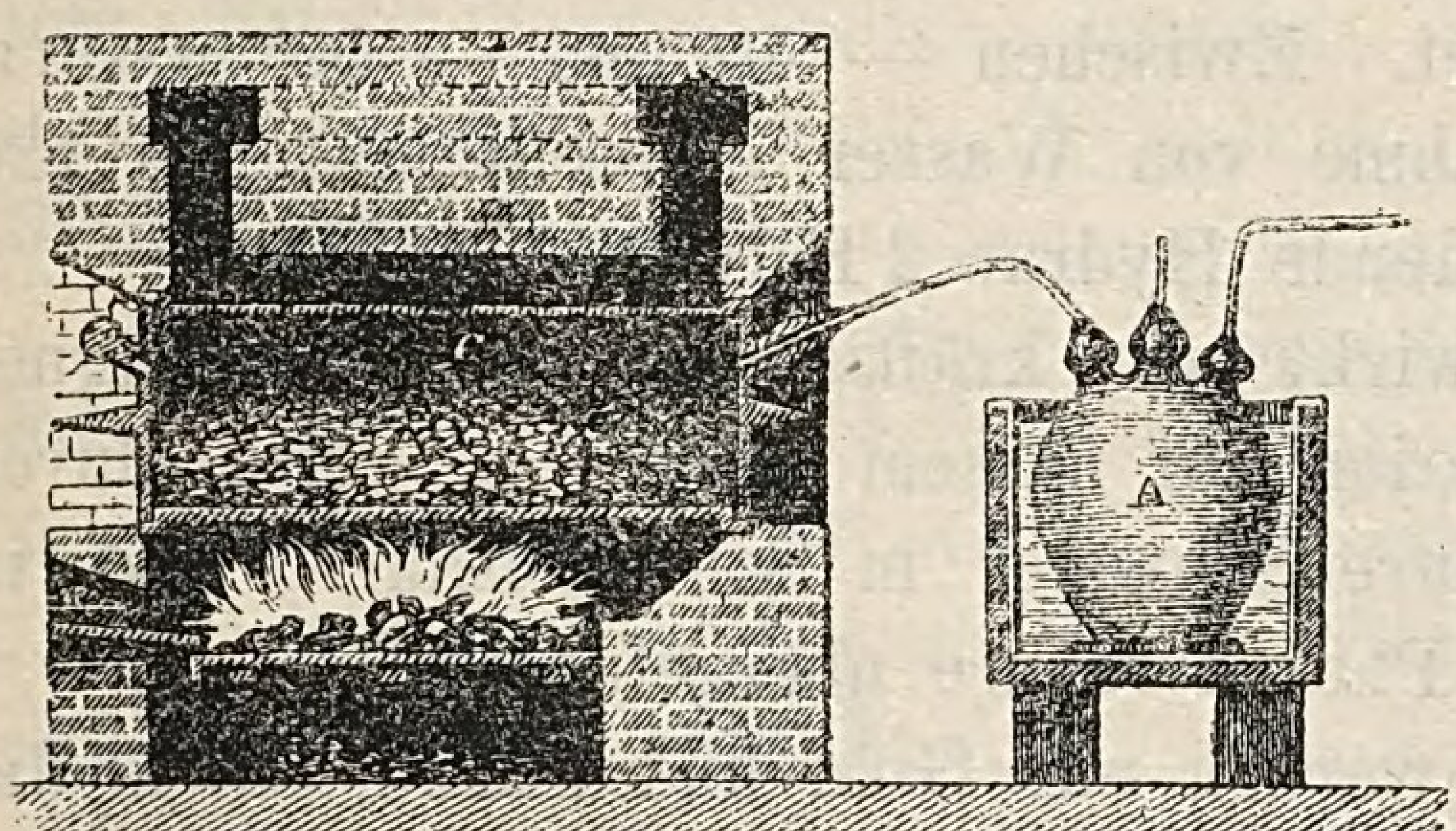


Fig. 22.

Schwefelsäure, durch gemeinschaftliche Feuerung das Scheidewasser abdestilliert wurde. Die Zersetzung vollzieht sich zunächst nach der Gleichung

$$KNO_3 + H_2SO_4 = KHSO_4 + HNO_3;$$

sobald aber die Temperatur 220° übersteigt, verwandelt sich das saure schwefelsaure Salz mit überschüssigem Salpeter in das neutrale, und man erhält dann

Rote oder rauchende Salpetersäure. Dieses Handelsprodukt wird erhalten, indem man weniger, aber stärkere Schwefelsäure anwendet als bei Scheidewasser und schliesslich weit höhere Temperatur gibt. Diese Zersetzung geht vor sich nach der Gleichung

$$4\,KNO_3 + 2\,H_2SO_4 = 2\,K_2SO_4 + O + H_2O + 2\,HNO_3 + 2\,NO_2;$$

es destillieren also Salpetersäure und Untersalpetersäure über, welch letztere in der ersteren gelöst bleibt und die rote Farbe verursacht. Auch aus Salpeter und rauchender Schwefelsäure wird rauchende Salpetersäure gewonnen nach den Gleichungen

$$2\,KNO_3 + SO_3 = K_2SO_4 + O + 2\,NO_2$$

$$2\,KNO_3 + H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2\,HNO_3,$$ so dass also auch daraus Untersalpetersäure und Salpetersäure überdestillieren.

Darstellung von HNO_3. Die Salpetersäure, entsprechend der Formel HNO_3, wird gewonnen, indem man starkes Scheidewasser mit überschüssiger Schwefelsäure versetzt, und bei nicht zu hoher Temperatur destilliert.

Eigenschaften von HNO_3. Dieselbe ist eine farblose, sehr stark saure Flüssigkeit von 1,55 sp. G., welche bei 86° unter teilweiser Zersetzung siedet. Auch durch Einfluss des Lichtes tritt eine Zersetzung unter Färbung ein, indem sich Untersalpetersäure bildet. Zwischen — 40 und — 50° erstarrt dieselbe. Durch Aufnahme von Wasser entsteht das bei 120 bis 123° unzersetzt siedende Hydrat $2\,HNO_3 . 3\,H_2O$.

Die Salpetersäure wirkt sehr kräftig oxydierend und eignet sich deshalb zur Oxydation auf nassem Wege; so wird durch Kochen mit Salpetersäure Schwefel in Schwefelsäure, Jod in Jodsäure, Phosphor in Phosphorsäure übergeführt.

Von den Metallen werden nur Gold und Platin, sowie die Begleiter des letzteren (Iridium, Rhodium und Ruthenium) gar nicht durch Salpetersäure angegriffen; Zinn und Antimon werden durch dieselbe in unlösliche Oxyde übergeführt. Die übrigen Metalle werden dadurch in salpetersaure Salze verwandelt und

als solche vom Wasser der Säure gelöst, da alle normalen Salze der Salpetersäure in Wasser löslich sind. Zur Lösung der Metalle eignet sich eine verdünnte Säure besser als eine konzentrierte, da von letzterer mehrere Metalle, wie z. B. Eisen, gar nicht angegriffen werden, weshalb auch konz. Salpetersäure in eisernen Apparaten dargestellt werden kann. Da Gold von der Salpetersäure gar nicht, Silber dagegen leicht gelöst wird, so diente seit langer Zeit dieselbe zur Scheidung des Goldes, daher auch ihre Bezeichnung mit dem Namen Scheidewasser. Vollständig ist diese Scheidung nur dann, wenn mindestens 4 Teile Silber auf 1 Teil Gold treffen; daher der Ausdruck: Scheidung durch die Quart.

Die Tier- und Pflanzenstoffe werden durch konz. Salpetersäure zersetzt, die Wolle, die Haut u. s. w. werden gelb gefärbt. Auf mehrere organische Verbindungen wirkt rauchende Salpetersäure, oder häufig noch besser, ein Gemeng von rauchender Salpetersäure mit englischer Schwefelsäure in der Kälte in der Weise ein, dass Wasserstoffatome austreten und durch eine gleiche Anzahl von NO_2 Gruppen substituiert werden; so verwandelt sich Benzol C_6H_6 in Nitrobenzol $C_6H_5 . NO_2$; Glycerin $C_3H_8O_3$ in Nitroglycerin $C_3H_5O_3 . (NO_2)_3$; Cellulose oder Baumwolle $C_6H_{10}O_5$ in Nitrocellulose oder Schiessbaumwolle $C_6H_7O_5 . (NO_2)_3$.

Diese Produkte heissen Nitroverbindungen, von welchen mehrere als sehr kräftig explosibel wirkende Stoffe verwendet werden, wie Nitroglycerin (mit Infusorienerde als Dynamit bekannt), Schiessbaumwolle, Pikrinsäure, Knallquecksilber u. s. w.

Die einbasische Salpetersäure bildet hauptsächlichst normale und leicht lösliche Salze, basische Salze sind jedoch auch mehrere bekannt, z. B. $Pb . HO . NO_3$. Die salpetersauren Salze führen den Namen Nitrate.

Nachweisung. Die freie Salpetersäure, sowie die zuvor mit Schwefelsäure versetzten Nitrate sind daran erkennbar: 1) durch Erwärmen mit Kupfer bilden sich rotgelbe Dämpfe bei Zutritt der Luft, 2) durch die Entfärbung der blauen Indigolösung, 3) durch die Braunfärbung von Eisenvitriol, 4) durch die Rötung einer Lösung von Brucin in Schwefelsäure, 5) durch die Blaufärbung von Diphenylamin bei Gegenwart von Schwefelsäure. Durch die beiden letzteren Reaktionen ist die allergeringste Spur von Salpetersäure sofort nachweisbar. Mit brenn-

baren Körpern, wie Kohle oder Schwefel erhitzt, verpuffen die Nitrate, z. B. Schiesspulver.

Die Salpetersäure, mit Salzsäure versetzt, gibt das sogen. Königswasser oder die Salpetersalzsäure.

Geschichtliches. Geber lehrte die Bereitung desselben; der Name findet sich im 15. Jahrhundert und rührt daher, weil der König der Metalle, das Gold, nur darin gelöst werden kann.

Darstellung und Eigenschaften. 1 Teil Salpetersäure, mit 3—4 Teilen Salzsäure versetzt, zerlegt sich bei gelindem Erwärmen nach der Gleichung

$$HNO_3 + 3HCl = 2H_2O + NOCl_2 + Cl.$$

Die Verbindung $NOCl_2$, Chloruntersalpetersäure, bildet ein gelbes Gas, das sich unter — 7° zu einer rotbraunen Flüssigkeit verdichtet. Bei längerem Erhitzen des Königswassers dagegen verdichtet sich $NOCl$, chlorsalpetrige Säure.

Das Königswasser löst Gold und Platin in der Wärme auf, indem die in Wasser löslichen Verbindungen Chlorgold und Chlorplatin sich bilden.

Die niederen Chlorverbindungen verwandelt das Königswasser in die höheren, z. B. Zinnchlorür $ZnCl_2$ in Zinnchlorid $ZnCl_4$. Auch als kräftiges Oxydationsmittel kann Königswasser wirken.

7) NO_3, Übersalpetersäureanhydrid.

Nach Hautefeuille und Chappuis soll diese Verbindung der Formel NO_3 entsprechen. Dieselbe entsteht bei Ozonisierung von trockenem Sauerstoff und Stickstoff, ferner bei Einwirkung schwacher elektrischer Ströme auf O und N, während starke NO_2 liefern, sowie durch Induktionsströme aus O und NO_2. Zum Unterschiede von N_2O_5 wird es durch Kältemischung nicht krystallinisch.

Die Verbindungen des Phosphors mit Wasserstoff.

Als Verbindungen des Phosphors mit Wasserstoff sind bekannt

H_3P, Phosphorwasserstoffgas,

H_4P_2, flüsssiger Phosphorwasserstoff, und

H_2P_4, fester Phosphorwasserstoff.

H_3P, Phosphorwasserstoffgas.

Geschichtliches. Im Jahre 1783 erhielt Gengembre durch Kochen von Phosphor mit Kalilauge das leichtentzündliche Gas, welches dann 1812 von Davy näher untersucht wurde.

Darstellung. Man erhält es a) verunreinigt mit Wasserstoff und mit Dampf des flüssigen Phosphorwasserstoffs (H_4P_2):

I) Durch Kochen von Phosphor mit konz. Lösungen starker Basen, z. B.

$$4\,P + 3\,KHO + 3\,H_2O = 3\,(KH_2PO_2) + H_3P.$$

(unterphosphorigsaures Kalium.)

Durch Kochen mit Kalilauge sollen hauptsächlichst Wasserstoff und nur 10—20 Proz. H_3P, mit alkoholischer Kalilösung dagegen etwa 45 Proz. H_3P, frei von H_4P_2, erhalten werden.

II. Durch Zersetzung von Phosphorcalcium mit Wasser (nebst etwa 13—14 Proz. Wasserstoff).

III. Durch Erhitzen von phosphoriger Säure (nebst etwa 6 Proz. Wasserstoff) und von unterphosphoriger Säure.

b) Rein erhält man es:

Aus Jodphosphonium ($H_3P . HJ$) und Kalilauge ohne Erwärmen.

Eigenschaften. Phosphorwasserstoffgas ist farblos, sehr giftig, vom Geruche faulender Fische und von 1,18 sp. G. Im reinen Zustand, wie nach b) erhalten, entzündet es sich erst bei über 100°; gemengt mit Dampf von H_4P_2, wie es besonders nach a) I und II erhalten wird, ist es dagegen selbstentzündlich und verbrennt, sobald es mit der Luft in Berührung kommt, unter Bildung regelmässiger Ringe zu P_2O_5 und Wasser. Alle Körper, welche H_4P_2 zersetzen, nehmen dem H_3P die Selbstentzündlichkeit, wie Äther, Alkohol, Terpentinöl u. s. w; deshalb liefert Phosphor mit alkoholischer Kalilauge gekocht, kein selbstentzündliches Gas. Auch durch eine Kälte von mehr als — 10° wird H_4P_2 als eine Flüssigkeit abgeschieden, wodurch das Gas die Selbstentzündlichkeit verliert.

Obgleich Phosphorwasserstoffgas weder alkalische noch saure Eigenschaften zeigt, so geht es doch, wie Ammoniak, mit HJ und HBr Verbindungen ein, wie Jodphosphonium, $H_3P . HJ$, welches farblose, glänzende Krystalle bildet.

Dass Phosphorwasserstoffgas beim Faulen von Fischen auftritt, und dass die Irrlichter dem H_3P ihr Entstehen verdanken, ist zwar öfters schon behauptet worden; allein es fehlt jeder Beweis dafür.

H_4P_2, flüssiger Phosphorwasserstoff.

Darstellung. I. Thénard stellte ihn dar, indem er selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas durch U-förmige, in einer Kältemischung stehende Röhren leitete.

II. Phosphorcalcium gibt anfangs mit Wasser bloss $H_4 P_2$ nach der Gleichung

$$2 Ca P + 2 H_2 O = 2 Ca O + H_4 P_2.$$

III. Durch Einwirkung von salpetrigen Dämpfen auf $H_3 P$ nach der Gleichung

$$N_2 O_3 + 2 H_3 P = H_2 O + 2 N O + H_4 P_2.$$

Eigenschaften. $H_4 P_2$ ist eine farblose, das Licht stark brechende Flüssigkeit, entzündet sich von selbst an der Luft und brennt mit heller Flamme. Brennbare Gase werden durch den Dampf desselben selbstentzündlich gemacht. Dem Volumgewichte des Dampfes nach ist das Molekül zu $H_4 P_2$ anzunehmen. In Wasser ist $H_4 P_2$ unlöslich; er ist leicht zersetzbar in $H_3 P$ und $H_2 P_4$ nach der Gleichung $5 H_4 P_2 = 6 H_3 P + H_2 P_4$.

$H_2 P_4$, fester Phosphorwasserstoff.

Darstellung. I. Bildet sich bei der Zersetzung von $H_4 P_2$.
II. Durch Einwirkung warmer, konzentrierter Salzsäure auf Phosphorcalcium bei Ausschluss der Luft.

Eigenschaften. $H_2 P_4$ ist ein gelbes, flockiges Pulver, das sich erst bei 200° entzündet.

Die Verbindungen des Phosphors mit Chlor.

Bekannt sind die Verbindungen:

$Cl_3 P$, Phosphortrichlorid.
$Cl_5 P$, Phosphorpentachlorid, ferner noch unter Zutritt von O,
$P Cl_3 O$, Phosphoroxychlorid.

$Cl_3 P$, Phosphortrichlorid oder Phosphorchlorür.

Darstellung. Diese 1808 von Gay-Lussac und Thénard entdeckte Verbindung wird erhalten durch Leiten von Chlor über überschüssigen, geschmolzenen Phosphor, wobei $Cl_3 P$ überdestilliert.

Eigenschaften. $Cl_3 P$ bildet eine farblose Flüssigkeit, riecht ähnlich wie Salzsäure, siedet bei 78°, rötet trockenes Lackmus nicht, dagegen bei Zusatz von Wasser, weil hiebei $Cl_3 P$ zerfällt nach der Gleichung

$$Cl_3 P + 3 H_2 O = 3 H Cl + H_3 P O_3 \text{ (phosphorige Säure).}$$

$Cl_5 P$, Phosphorpentachlorid oder Phosphorsuperchlorid.

Darstellung. Diese 1810 von Davy erhaltene Verbindung entsteht durch Einwirkung von überschüssigem Chlor auf $Cl_3 P$.

Eigenschaften. $Cl_5 P$ ist eine weisse, krystallinische Masse, die an der Luft raucht, bei 148° schmilzt und darauf zu sieden beginnt. Mit Wasser zersetzt es sich $Cl_5 P + 4 H_2 O = 5 H Cl + H_3 P O_4$ (Phosphorsäure).

$P Cl_3 O$, Phosphoroxychlorid.

Darstellung. I. Phosphorpentachlorid gibt, mit wenig Wasser zersetzt, $Cl_5 P + H_2 O = 2 H Cl + P Cl_3 O$.

II. Durch Destillation von Cl_5P mit Borsäure oder Oxalsäure.

Eigenschaften. Ist eine farblose, rauchende Flüssigkeit, welche bei — 10° erstarrt und bei 118° siedet.

Begierig zieht es Wasser an und zersetzt sich damit

$$PCl_3O + 3H_2O = 3HCl + H_3PO_4.$$

Es dient zur Herstellung wasserfreier organischer Säuren durch Einwirkung auf deren Salze, z. B. der wasserfreien Essigsäure aus essigsaurem Natrium.

Die Verbindungen des Phosphors mit Brom.

Br_3P, dreifach Bromphosphor.

Darstellung und Eigenschaften. Direkt aus den Elementen darstellbar durch Eintröpfeln von Brom in eine Lösung von Phosphor in Schwefelkohlenstoff. Br_3P bildet eine farblose Flüssigkeit, welche mit Wasser sich zersetzt

$$Br_3P + 3H_2O = 3HBr + H_3PO_3.$$

Br_5P, fünffach Bromphosphor.

Darstellung und Eigenschaften. Entsteht durch Einwirkung von überschüssigem Brom auf Phosphor als eine gelbe Masse.

Die Verbindungen des Phosphors mit Jod.

J_2P, Phosphorjodür.

Darstellung und Eigenschaften. Durch Einwirknng von Jod auf eine Lösung von Phosphor in Schwefelkohlenstoff erhaltbar in orangeroten Prismen.

J_3P, Phosphorjodid oder dreifach Jodphosphor.

Darstellung und Eigenschaften. Wird durch Überschuss von Jod im Verhältnis zu Phosphor erhalten in zerfliesslichen, dunkelroten Krystallen, die sich mit Wasser zersetzen $J_3P + 3H_2O = 3HJ + H_3PO_3$.

Die Verbindungen des Phosphors mit Sauerstoff.

Hieher gehören:

1) P_4O, Phosphoroxyd.
2) H_3PO_2, unterphosphorige Säure.
3) P_2O_3, Phosphorigsäureanhydrid und H_3PO_3, phosphorige Säure.
4) $H_4P_2O_6$, Unterphosphorsäure.
5) P_2O_5, Phosphorsäureanhydrid und H_3PO_4, Phosphorsäure.

1) P_4O, Phosphoroxyd.

Darstellung und Eigenschaften. Die Existenz dieser 1832 von Pelouze entdeckten Verbindung ist nicht sicher erwiesen. Die beim Verbrennen von Phosphor in atm. Luft oder in Sauerstoff hinterbleibende rote Masse soll daraus bestehen; ferner soll beim Erhitzen von Phosphor mit salpetersaurem Ammonium diese rote Verbindung sich bilden.

2) H_3PO_2, unterphosphorige Säure.

Darstellung. Ein Anhydrid dieser 1816 von Dulong entdeckten Verbindung ist nicht bekannt. Die Salze derselben bilden sich, wie bei H_3P erwähnt, beim Kochen starker Basen mit Phosphor. Der unterphosphorigsaure Baryt gibt, mit Schwefelsäure versetzt, eine Lösung der freien Säure, welche vorsichtig konzentriert werden kann.

Eigenschaften. Die unterphosphorige Säure bildet in der Kälte weisse, krystallinische Blätter, welche bei 17,4° schmelzen. Beim Erhitzen tritt Zersetzung ein unter Bildung von (gewöhnlich nicht selbstentzündlichem) Phosphorwasserstoff $2 H_3PO_2 = H_3P + H_3PO_4$. Sie ist eine einbasische Säure und bildet dem entsprechend Salze z. B. KH_2PO_2, normales unterphosphorigsaures Kalium. Die Salze führen den Namen Hypophosphite.

3) P_2O_3, Phosphorigsäureanhydrid und H_3PO_3, phosphorige Säure.

Geschichtliches. 1777 machte Lavoisier darauf aufmerksam, dass der Phosphor sich in verschiedenen Verhältnissen mit Sauerstoff verbinden kann. Sage beobachtete damals, dass bei der langsamen Verbrennung von Phosphor eine von der Phosphorsäure verschiedene Säure sich bildet. 1812 stellte Davy aus Cl_3P und Wasser die phosphorige Säure her.

Darstellung. Das Anhydrid entsteht, indem man langsam trockene Luft über schwach erwärmten, überschüssigen Phosphor leitet. Die phosphorige Säure bildet sich neben Phosphorsäure, Unterphosphorsäure und Ozon bei Oxydation von feuchtem Phosphor in feuchter Luft bei gewöhnlicher Temperatur, oder weit besser durch Zersetzen von Cl_3P mit Wasser nach der Gleichung $Cl_3P + 3 H_2O = 3 HCl + H_3PO_3$.

Eigenschaften. Das Anhydrid ist eine weisse, sehr voluminöse Masse, besitzt einen starken Geruch und zieht mit grosser Begierde aus feuchter Luft Wasser an, wodurch es sich stark erhitzt und zu Phosphorsäure oxydiert. (Nach Gintl soll übrigens P_2O_3 kein Anhydrid sein, weil seine Lösung in Wasser neutral reagiert). Die phosphorige Säure, H_3PO_3, bildet in der Kälte farblose Krystalle, welche leicht zerfliesslich sind; beim Erwärmen zersetzt sie sich nach der Gleichung

$$4 H_3PO_3 = 3 H_3PO_4 + H_3P.$$

Dieser Phosphorwasserstoff soll meistens nicht selbstentzündlich sein. Die phosphorige Säure wirkt kräftig reduzierend und scheidet deshalb aus Silber-, Quecksilber- oder Kupfer-Lösung das betreffende Metall beim Erwärmen aus; dieselbe ist eine zweibasische Säure und bildet hienach Salze, welche Phosphite heissen, z. B. K_2HPO_3.

4) $H_4 P_2 O_6$, Unterphosphorsäure.

Darstellung und Eigenschaften. Teilweise in Wasser eingetauchte Phosphorstangen liefern, an der Luft stehend, einen sauren Sirup, der ausser $H_3 P O_3$ und $H_3 P O_4$ noch Unterphosphorsäure enthält, indem etwa der 15te Teil des Phosphors sich dazu oxydiert. Das schwer lösliche Natriumsalz dient zur Trennung, indem phosphorigsaures und phosphorsaures Natrium leicht löslich sind. Aus saurem unterphosphorsaurem Baryt macht dann verdünnte Schwefelsäure die Unterphosphorsäure frei, welche beim Aufbewahren allmählich zerfällt in phosphorige Säure und Pyrophosphorsäure.

5) $P_2 O_5$, Phosphorsäureanhydrid und $H_3 P O_4$, Phosphorsäure oder dreibasische Phosphorsäure.

Geschichtliches. Boyle erkannte 1681, dass der Phosphor beim Verbrennen einen Rückstand mit sauren Eigenschaften hinterlässt. Markgraf untersuchte 1743 die Phosphorsäure näher, und Lavoisier erklärte 1770 dieselbe als aus Phosphor und Sauerstoff bestehend.

Vorkommen. Phosphorsaure Salze, besonders als phosphorsaurer Kalk, finden sich sehr verbreitet in der Natur. Die Pflanzenasche und reichlicher die tierischen Knochen enthalten phosphorsaure Salze.

Darstellung. Das Anhydrid wird erhalten durch Verbrennen von Phosphor in trockener Luft.

Die Säure $H_3 P O_4$ wird gewonnen

I. Durch Kochen von Phosphor mit Salpetersäure bis zum Verjagen des Überschusses der letzteren.

II. Aus Knochenasche. Dieselbe wird, wie bei der Phosphorgewinnung schon erwähnt, durch verdünnte Schwefelsäure in $H_4 Ca (P O_4)_2$, saures Calciumphosphat, verwandelt. Wird die Lösung desselben bis zur Sirupsdicke eingedampft, und konzentrierte Schwefelsäure solange zugesetzt, als sich noch $Ca S O_4$ ausscheidet, so tritt folgende Umsetzung ein

$$H_4 Ca (P O_4)_2 + H_2 S O_4 = Ca S O_4 + 2 H_3 P O_4;$$

die so erhaltene Phosphorsäure wird zur Verjagung der überschüssigen Schwefelsäure eingedampft.

Eigenschaften. Das Anhydrid ist eine weisse, lockere, dem Schnee ähnliche Masse, welche an der Luft schnell zerfliesst. Es ist ein ausgezeichnetes Mittel, um feuchte Luft zu trocknen. In Wasser geworfen verursacht es ein Zischen unter starker Wärmeentwicklung. In der Hitze ist es feuerbeständig.

Die Säure $H_3 P O_4$ besitzt Sirupskonsistenz, in der Kälte wird sie fest und krystallinisch; sie schmeckt stark, aber angenehm, sauer. In der Kälte ist sie schwächer als die Schwefel-

säure oder Salpetersäure, in der Hitze aber ihrer Feuerbeständigkeit halber stärker. Sie ist eine dreibasische Säure und bildet normale und saure Salze, z. B. mit Natrium ein normales Salz Na_3PO_4 sowie zwei saure NaH_2PO_4 (saures phosphorsaures Natrium) und Na_2HPO_4 (anderthalbfach saures Salz).

Die Salze der Phosphorsäure heissen Phosphate.

Nachweisung. Die löslichen Phosphate fällen aus Silberlösung gelbes Ag_3PO_4, und aus Magnesia- und Ammoniak-Salz weisse phosphorsaure Ammoniak-Magnesia $Mg.H_4N.PO_4$. Durch Kochen mit molybdänsaurem Ammoniak in salpetersaurer Lösung geben sie einen gelben Niederschlag. Eiweiss wird durch H_3PO_4 nicht koaguliert.

Die Phosphorsäure gibt beim Erhitzen durch Austritt von Wasser zwei wichtige Anhydrosäuren: $H_4P_2O_7$, die Pyrophosphorsäure und HPO_3, die Metaphosphorsäure.

$H_4P_2O_7$, Pyro- oder Paraphosphorsäure, zweibasische Phosphorsäure.

Geschichtliches. Clarke beobachtete, dass Na_2HPO_4 nach dem Glühen und Auflösen ein ganz anders krystallisiertes Salz liefert, als vor dem Glühen, und nannte es (von πῦρ, Feuer) pyrophosphorsaures Natron. Graham zeigte dann ihre Zusammensetzung.

Darstellung. Erhitzt man H_3PO_4 anhaltend auf 215 °, so tritt unter Verdampfen von Wasser Zersetzung ein

$$2H_3PO_4 = H_4P_2O_7 + H_2O.$$

Eigenschaften. Die Pyrophosphorsäure bildet eine saure, sirupdicke Flüssigkeit, welche beim Kochen mit Wasser allmählich in H_3PO_4 übergeht. Sie bildet Salze, die Pyrophosphate. Dieselben werden am einfachsten erhalten aus dem Natriumsalz, welches durch Erhitzen von Na_2HPO_4 gewonnen wird

$$2Na_2HPO_4 = Na_4P_2O_7 + H_2O.$$

Nachweisung. Die löslichen Pyrophosphate geben mit Silbersalz einen weissen Niederschlag von $Ag_4P_2O_7$; mit einem Gemeng von Magnesia- und Ammoniak-Salz, sowie mit molybdänsaurem Ammoniak geben sie keinen Niederschlag. Die Pyrophosphorsäure koaguliert Eiweiss nicht.

HPO_3, Metaphosphorsäure, einbasische Phosphorsäure.

Geschichtliches. Berzelius und Engelhardt beobachteten 1826 die

Verschiedenheit in der Reaktion zu Eiweiss, welche frisch geglühte und gewöhnliche Phosphorsäure zeigen. Graham lehrte ihre Zusammensetzung.

Darstellung. Wird Phosphorsäure geglüht, so tritt Wasser aus, $H_3PO_4 = HPO_3 + H_2O$.

Eigenschaften. Beim Erkalten erstarrt die so gewonnene Metaphosphorsäure als eine glasige, eisähnliche Masse (Acid. phosphoric. glaciale), welche in Wasser löslich ist und erst bei sehr starker Glühhitze verdampft. Sie ist eine einbasische Säure, ihre Salze heissen Metaphosphate. Die Metaphosphate werden aus dem Natriumsalz gewonnen, welches durch Glühen von NaH_2PO_4 erhalten wird, denn

$$NaH_2PO_4 = NaPO_3 + H_2O.$$

Nachweisung. Die löslichen Metaphosphate geben mit Silberlösung einen weissen Niederschlag von $AgPO_3$; Eiweiss wird durch Metaphosphorsäure koaguliert.

Die Verbindungen des Phosphors mit Schwefel.

Phosphor verbindet sich in mehreren Verhältnissen mit Schwefel, welche den Sauerstoffstufen des Phosphors entsprechen. Dieselben werden direkt aus den Elementen erhalten, wobei jedoch, da die Verwendung des gewöhnlichen Phosphors gefährlich, roter vorzuziehen ist. Bekannt sind

P_2S, entsprechend dem noch unbekannten Anhydrid der H_3PO_2;

PS_3 (?) „ „ Anhydrid P_2O_3;

P_2S_5 „ „ „ P_2O_5.

Diese Verbindungen werden durch direkte Einwirkung der entsprechenden Mengen von Phosphor und Schwefel erhalten. Sie zersetzen sich an der Luft; sie sind ohne Wichtigkeit und erleiden keine Verwendung.

Die Verbindungen des Phosphors mit Stickstoff und Wasserstoff.

PN_2H, Phospham. Bildet sich aus H_3N und Cl_5P nach der Gleichung

$$Cl_5P + 7H_3N = 5NH_4Cl + PN_2H.$$

Es ist ein weisses, trockenes Pulver.

PN_2H_3O, Phosphordiamid. Bildet sich aus $PN_2H + H_2O = PN_2H_3O$. Es ist ein weisses, unlösliches Pulver.

PN_3H_6O, Phosphortriamid. Bildet sich aus Ammoniak und Phosphoroxychlorid $3H_3N + PCl_3O = PN_3H_6O + 3HCl$. Es ist ein weisses, unlösliches Pulver.

Die Verbindung des Bors mit Wasserstoff.

Darstellung und Eigenschaften. Die Verbindung H_3B wird erhalten durch Einwirkung von Salzsäure auf Bormagnesium, Mg_3B_2, welch letzteres aus Cl_3B und Magnesium herstellbar ist, nach der Gleichung

$$Mg_3B_2 + 6HCl = 2H_3B + 3MgCl_2.$$

H_3B, Borwasserstoff ist ein farbloses, selbstentzündliches Gas, welches mit grüner Flamme brennt.

Die Verbindung des Bors mit Chlor.

Die Verbindung Cl_3B, Chlorbor, entsteht durch Erhitzen von Borsäureanhydrid und Kohle in trockenem Chlorgas als ein farbloses Gas, das in der Kälte sich zu einer bei + 17° siedenden Flüssigkeit verdichtet.

Die Verbindung des Bors mit Fluor.

Die Verbindung Fl_3B, Fluorbor, entsteht durch Erhitzen von Flusspat mit Borsäureanhydrid, sowie durch Destillation von Flusspat mit Borax und konzentrierter Schwefelsäure. Dieselbe ist ein farbloses, an der Luft rauchendes Gas, welches in Wasser reichlich löslich ist, und damit $H_4BO_2Fl_3$, Fluorborsäure, und $HBFl_4$, Borfluorwasserstoffsäure, bildet.

Die Verbindung von Bor mit Sauerstoff.

B_2O_3, Borsäureanhydrid und H_3BO_3, Borsäure.

Geschichtliches. Das Wort Borax findet sich in Gebers Schriften, vom arabischen borak, weiss, abstammend. Die Borsäure wurde 1702 von Homberg aus Borax dargestellt.

Vorkommen. Die Borsäure kommt frei in der Natur vor in vulkanischen Gegenden, besonders im Toscanischen, wo sie mit Wasserdämpfen aus dem Erdinnern emporgerissen wird. Die natürliche Borsäure heisst Sassolin (von dem Orte Sasso). An Basen gebunden, findet sie sich im Borax, welcher als Tinkal seit ältester Zeit von Indien aus in den Handel kommt, sowie im Stassfurter Boracit.

Gewinnung. Das Anhydrid wird gewonnen durch Glühen der Borsäure.

Die Borsäure, H_3BO_3, wird besonders in dem ehemals toscanischen Gebiete erhalten, woselbst in einer Ausdehnung von 3—4 Meilen dem Erdboden Dampfströme (Fumarolen oder soffioni) unter ziemlich starkem Druck mit einer Temperatur von 97—128 entquellen. Vier solche Soffioni in der Nähe von Travale lieferten in 24 Stunden 5200 kg feste Stoffe, worunter 150 kg Borsäure. Seit 1854 werden auch künstlich durch Eintreiben von Bohrlöchern Soffioni gebildet. Zur Gewinnung der Borsäure leitet man die Dämpfe (Fig. 23) durch mit Wasser gefüllte Lagunen A, B, C, D in der Weise, dass man die Lösung der oberen Soffioni allmählich in alle tiefer stehenden einfliessen lässt. Sobald sich aber das Wasser darin genügend erwärmt, entweichen die Dämpfe unverdichtet, weshalb man immer mehr von dieser Kombination mehrerer terrassenförmig angelegter Lagunen abkommt und zur Behandlung in einzelnen Lagunen übergeht. Die Lösung in diesen Lagunen wird nicht leicht über $^1/_2$ Proz.

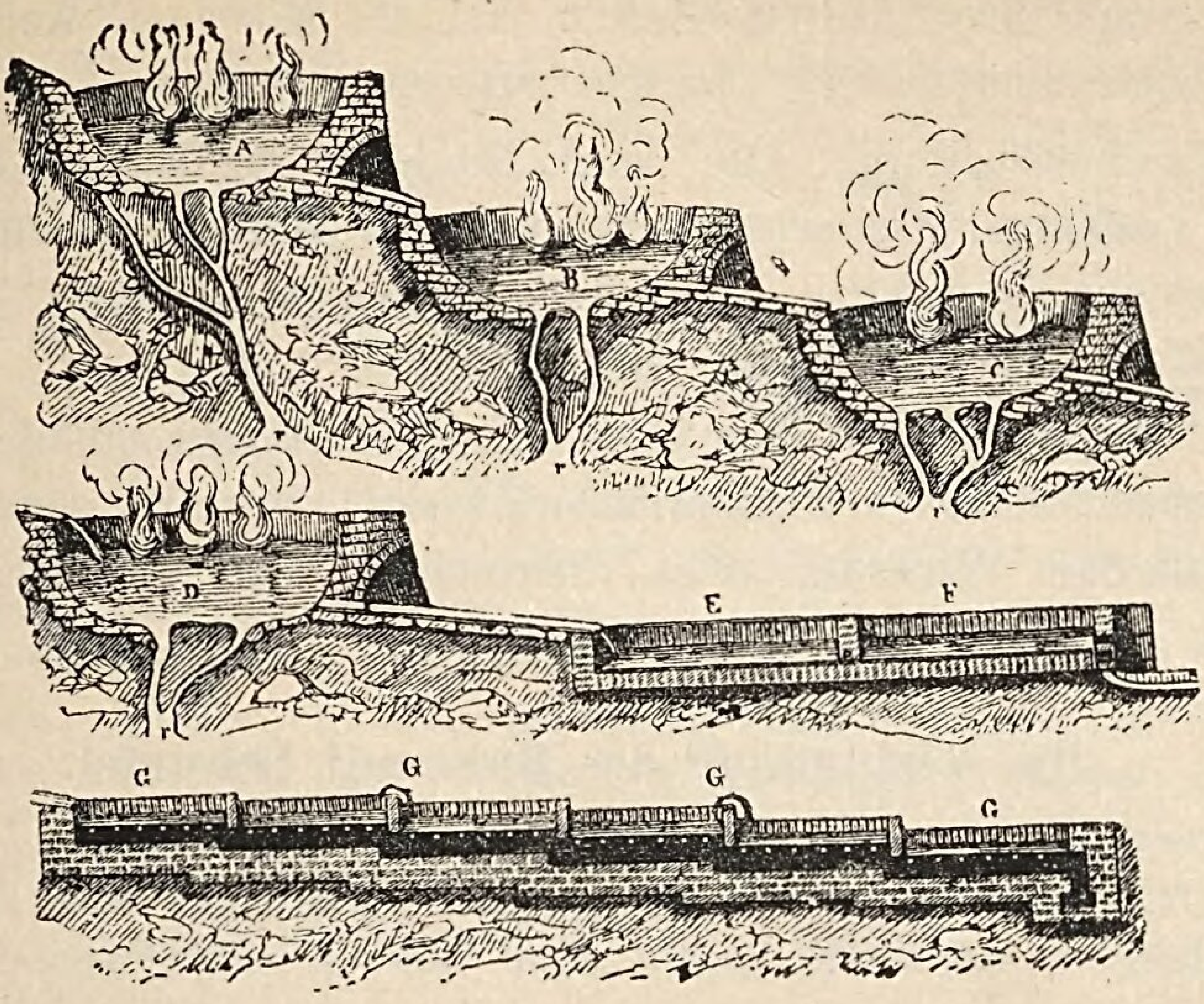


Fig. 23.

an Borsäure gebracht. Die in den Klärbehältern E, F geklärte Lösung wird nun in Bleipfannen G, G, die durch die heissen Dämpfe der Soffionen geheizt werden, konzentriert, bis sie 1,07 sp. G. zeigt. In den Krystallisierbehältern scheidet sich dann beim Erkalten die Borsäure aus, welche in den Trockenkammern von der Feuchtigkeit befreit wird. Diese Borsäure enthält noch gegen 25 Proz. Verunreinigungen, besonders aus schwefelsauren Salzen bestehend. Die jährliche Produktion von Borsäure beträgt dortselbst über 40,000 Ztr.

Eigenschaften. Das Anhydrid, B_2O_3, schmilzt in der Rotglut als zähflüssige Masse, welche nach dem Erkalten ein hartes Glas bildet. Der Feuerbeständigkeit halber treibt B_2O_3 die flüchtigeren Säuren aus den Salzen aus.

Die Borsäure, H_3BO_3, bildet perlmutterglänzende Blättchen, löst sich bei 19° in 25 und bei 100° in 3 Teilen Wasser auf, so dass dieselbe gut durch Umkrystallisieren gereinigt werden kann. Die Lösung reagiert sauer; in Weingeist ist die Borsäure leichter löslich, mit Wasserdämpfen ist dieselbe flüchtig, beim Erhitzen hinterlässt sie zunächst verschiedene Anhydrosäuren, von welchen $H_2B_4O_7$ die wichtigste ist. Von dieser letzteren leitet sich das bekannteste Salz der Borsäure, nämlich der Borax, $Na_2B_4O_7$, ab. Die Salze der Bor-

säure, resp. ihrer Anhydrosäuren, heissen Borate, welche alle schmelzbar sind und zu glasigen Massen erstarren.

Nachweisung. Die freie Borsäure färbt die Flamme grün; Lackmus wird schwach gerötet, Kurkumapapier, mit Borsäurelösung befeuchtet, nach dem Trocknen ziegelrot gefärbt. Die Salze schmelzen leicht zu glasähnlichen Massen.

Verwendung. Zur Darstellung des Borax mittelst Soda, als Flussmittel und für medizinische Zwecke, indem Borsäurelösung antiseptische Wirkung zeigt; besonders wird es als Gurgelwasser bei Diphterie verwendet.

Die Verbindung des Bors mit Schwefel.

Die Verbindung B_2S_3, Schwefelbor, entsteht beim Glühen von Bor in Schwefeldampf. Sie bildet eine weisse, glasähnliche Masse oder auch feine Krystallbüschel; mit Wasser zerfällt sie in Borsäure und Schwefelwasserstoff.

Die Verbindung des Bors mit Stickstoff.

Borstickstoff, BN, bildet sich direkt beim Weissglühen von amorphem Bor in Stickstoff, oder durch Glühen von trockenem Borax mit Salmiak. Borstickstoff ist ein weisses, lockeres Pulver, unveränderlich beim Glühen an der Luft. In einer mit Sauerstoff angeblasenen Flamme verbrennt er jedoch mit grünlich weissem Licht. Durch Wasserdampf zerfällt er bei mässiger Hitze in Ammoniak und Borsäure.

Die Verbindungen der vierwertigen Nichtmetalle.

Die Verbindung des Siliciums mit Wasserstoff.

Darstellung. H_4Si, Siliciumwasserstoff, bildet sich neben Wasserstoff bei Einwirkung von Salzsäure auf Siliciummagnesium, welch letzteres gewonnen wird durch Schmelzen von Kieselfluornatrium mit Magnesium und Kochsalz. Auch die Schlacke, von der Darstellung des Magnesiums herrührend, enthält Siliciummagnesium und gibt mit Salzsäure neben Wasserstoff Siliciumwasserstoff.

$$Mg_2Si + 4\,HCl = H_4Si + 2\,MgCl_2$$

Rein erhält man H_4Si durch Einwirkung von Natrium auf Siliciumhydrotrioxyäthyl $(SiH(C_2H_5)_3O_3)$.

Eigenschaften. H_4Si ist ein farbloses Gas, welches sich an der Luft entzündet und unter Ausscheidung von SiO_2 mit weisser Flamme verbrennt. Durch ein glühendes Rohr geleitet scheidet sich aus H_4Si braunes Silicium aus.

Die Verbindung des Siliciums mit Chlor.

Cl_4Si, Siliciumchlorid bildet sich beim Erhitzen von Silicium in Chlor, oder durch Glühen von Kieselerde, SiO_2, mit Kohle im Chlorstrom. Es ist eine farblose Flüssigkeit, die an der Luft raucht, bei 59° siedet und mit Wasser Kieselsäure bildet.

Die Verbindung des Siliciums mit Fluor.

Darstellung. Fl_4Si, Siliciumfluorid, bildet sich bei der Einwirkung von Flussäure auf Kieselerde

$$4\,HFl + SiO_2 = Fl_4Si + 2\,H_2O.$$

Gewonnen wird es durch Erwärmen von Flusspat mit Kieselerde und Schwefelsäure nach der Gleichung

$$2\,CaFl_2 + SiO_2 + 2\,H_2SO_4 = 2\,CaSO_4 + 2\,H_2O + Fl_4Si.$$

Eigenschaften. Fl_4Si ist ein farbloses, stechend riechendes, an feuchter Luft dicke, weisse Dämpfe bildendes Gas, das durch 9 Atmosphärendruck bei — 106° zu einer farblosen Flüssigkeit verdichtbar ist. Mit Wasser zersetzt es sich unter Ausscheidung von gallertartiger Kieselsäure in H_2SiFl_6, Kieselfluorwasserstoffsäure oder Kieselflussäure nach der Gleichung

$$3\,Fl_4Si + 4\,H_2O = H_4SiO_4 + 2\,H_2SiFl_6.$$

Die Kieselflussäure bildet eine farblose, sehr saure Flüssigkeit, welche z. B. bei 1,31 sp. G. 34 Proz., bei 1,2 sp. G. 23 Proz. und bei 1,1 sp. G. 12 Proz. H_2SiFl_6 enthält. Sie verflüchtigt sich in der Wärme.

Mit Basen bildet sie Salze, von welchen besonders K_2SiFl_6 und $BaSiFl_6$ fast unlöslich sind, so dass Kieselflussäure zur Fällung von Kalium und Baryum aus deren Salzlösungen benützt wird.

Die Verbindungen des Siliciums mit Sauerstoff.

Hieher gehören:

1) $H_2Si_3O_2$, Silicon.

2) $H_2Si_2O_3$, Leucon oder Siliciumoxydhydrat.

3) H_4SiO_4, Kieselsäure uud SiO_2, Kieselsäureanhydrid.

Nur die letztere Verbindung ist von Wichtigkeit.

Silicon entsteht durch Einwirkung von kalter Salzsäure auf Siliciumcalcium, welch letzteres durch Zusammenschmelzen von Silicium, Chlorcalcium, Chlornatrium und Natrium erhalten wird. Das Silicon bildet gelbe Blättchen.

Leucon erhält man durch Einwirkung von Wasser auf Siliciumchloroform Cl_3HSi, welches durch Glühen von Silicium in Chlorwasserstoffgas sich bildet, nach der Gleichung

$$2\,Cl_3HSi + 3\,H_2O = 6\,HCl + H_2Si_2O_3.$$

Das Leucon ist ein weisses Pulver, welches in der Hitze unter Licht- und Explosions-Erscheinung verbrennt.

SiO_2, Kieselsäureanhydrid oder Kieselerde und H_4SiO_4, Kieselsäure.

Vorkommen. Die Kieselerde gehört zu den verbreitetsten

Stoffen, teils krystallisiert, teils amorph, teils in zahlreichen Salzen (Silikaten) auftretend. Sie findet sich ferner gelöst in heissen Mineralquellen, z. B. im Geisir auf Island, im Pflanzenreich in den Halmen, welchen sie ihre Festigkeit und Härte verleiht, so dass einige, wie das spanische Rohr und die Equisetaceen zum Schleifen und Polieren benützt werden können. Auch im Tierreiche findet es sich als Rückstand der Verwesung der Infusorientiere als sogen. Kieselguhr oder Infusorienerde.

Geschichtliches. Becher nannte die Kieselerde terra vitrescibilis. Seit 1808 wurde sie für Sauerstoff haltig angesehen. Das Silicium erhielt daraus unrein 1810 Berzelius, welcher es dann 1823 rein darstellte.

Eigenschaften a) des krystallysierten Anhydrids. Dasselbe kommt wasserhell als Quarz vor; die schönste Art heisst Bergkrystall, welcher sechsseitige Prismen, durch eine sechsseitige Pyramide zugespitzt, bildet. Violett gefärbt heisst er Amethyst. Diese Körper besitzen grosse Härte, sind nur im Knallgasgebläse schmelzbar und werden von keiner Säure, ausser von der Flussäure, gelöst. Die starken Basen wirken in der Kälte nicht darauf ein, dagegen beim Sieden unter höherem Druck.

b) des amorphen Anhydrids.

Dasselbe findet sich im Mineralreich als Opal, Kieselsinter, Kieselguhr u. s. w. Künstlich wird es erhalten durch Glühen der gallertartigen Kieselsäure, $H_4 Si O_4$, als ein weisses, rauhes Pulver. Die amorphe Kieselerde löst sich schon in der Kälte in Kali- oder Natron-Lauge auf. In der Hitze ist sie feuerbeständig; deshalb treibt die Kieselsäure alle Säuren aus den Salzen aus.

c) der Kieselsäure, $H_4 Si O_4$.

Dieselbe bildet sich, wie bei $Fl_4 Si$ schon erwähnt, durch Zersetzen von $Fl_4 Si$ mit Wasser als sehr voluminöse Masse, ferner scheidet sie sich gallertartig aus, wenn eine konz. Lösung von Alkalisilikat, sogen. Wasserglas, mit einer Säure versetzt wird. Lässt man dagegen in einen Überschuss von verdünnter Salzsäure verdünnte Natronwasserglaslösung eintropfen, so kann alle Kieselsäure gelöst bleiben; durch einen aus Pergamentpapier bestehenden Dialysator, der in Wasser gestellt wird, kann dann die Salzsäure und das gebildete Chlornatrium in das letztere entfernt werden. Man erhält so eine Lösung von Kieselsäure, welche durch Eindampfen bis gegen 14 Proz. an

$Si O_2$ gebracht werden kann; dieselbe reagiert sauer, nach einiger Zeit wird sie opalisierend und darauf gallertartig. Beim Erwärmen bilden sich aus Kieselsäure Anhydrosäuren, z. B. $H_4 Si O_4 - H_2 O = H_2 Si O_3$, Metakieselsäure.

Die Salze der Kieselsäure sind ungemein verbreitet in der Natur und heissen Silikate, von welchen die Alkalisilikate allein löslich sind, als sogen. Wasserglas. Sie leiten sich von Anhydrosäuren ab und sind in starker Hitze meistens glasartig schmelzbar.

Nachweisung. Man erkennt die Kieselsäure nach dem Erhitzen an ihrer völligen Unlöslichkeit in Säuren. In schmelzendem Phosphorsalz schwimmt die Kieselsäure als schwammige Masse, sogen. Kieselskelett, herum. Mit Soda erhitzt bildet die Kieselsäure das lösliche Wasserglas, durch Flussäure verschwindet reine Kieselsäure vollständig.

Die Verbindung von Silicium mit Schwefel.

$Si S_2$, Siliciumsulfid, entsteht durch Erhitzen von Silicium in Schwefeldampf als weisse, seideglänzende Nadeln, welche feuerbeständig sind und sich mit Wasser zersetzen.

Die Verbindungen von Silicium mit Stickstoff.

$S_2 N_3$ (?), Stickstoffsilicium, entsteht bei heftigem Glühen von Silicium in Stickstoff als eine lockere bläuliche Masse; ferner soll hiebei eine weisse, $Si_3 N_4$, und eine grüne, $Si N$, auftreten.

Die Verbindungen des Kohlenstoffs mit Wasserstoff.

Kohlenstoff und Wasserstoff verbinden sich in den vielfältigsten Verhältnissen. Diese Verbindungen sind bei gewöhnlicher Temperatur teils fest, z. B. Naphtalin, Anthracen, teils flüssig, z. B. Petroleum, Benzol, teils gasförmig, z. B. Grubengas, Äthylen.

Sie finden sich zum teil fertig gebildet in der Natur, wie Petroleum, oder sie entstehen künstlich, besonders durch trockene Destillation, wie die im Teer enthaltenen Kohlenwasserstoffe. Sie bilden sich ferner bei der Fäulnis organischer Stoffe bei Abschluss der Luft, z. B. aus Sumpfpflanzen.

Von diesen zahlreichen Verbindungen sind in der unorganischen Chemie nur die einfachsten und wichtigsten zu besprechen, wie $H_4 C$, $H_4 C_2$, $H_2 C_2$.

H_4C, Sumpfgas, Grubengas, Methan, leichter Kohlenwasserstoff.

Geschichtliches. Schon Plinius erwähnte die brennbaren, luftförmigen Effluvien in verschiedenen Gegenden der Erde. Die Brennbarkeit des in Sümpfen sich entwickelnden Gases erkannte 1776 Volta.

Vorkommen. Es findet sich besonders in den Steinkohlengruben, öfters eingeschlossen in den Kohlenflözen; es entweicht dann plötzlich beim Abbau und kann sich an einem offenen Lichte entzünden als feuriger Schwaden oder, mit Luft gemengt, explodieren als schlagendes Wetter. Die Grubengase der Steinkohlenbergwerke enthalten 82 bis 95 Proz. H_4C. Dem Erdboden entströmen an manchen Stellen brennbare Gase, wie das heilige Feuer von Baku in Kaukasien, sowie aus den Bohrlöchern der Petroleumquellen.

Im Schlamme der Sümpfe bildet es sich gleichfalls und steigt, mit 10 bis 20 Proz. Kohlensäure vermischt, in Blasen an die Oberfläche.

Auch von den bei der trockenen Destillation organischer Stoffe erhaltenen brennbaren Gasen bildet es einen wesentlichen Bestandteil.

So enthält das Steinkohlenleuchtgas 30—50 Proz., das Holzgas 20—30 Proz. H_4C, und zwar desto grössere Mengen, je höher die Temperatur der Destillation war.

Darstellung. Rein erhält man es durch Zersetzung von Zinkmethyl durch Wasser

$$Zn(CH_3)_2 + H_2O = ZnO + 2\,H_4C.$$

Am leichtesten, aber nicht völlig rein, erhält man es durch Erhitzen von essigsaurem Natrium mit Natron.

$$NaH_3C_2O_2 + NaHO = Na_2CO_3 + H_4C.$$

Letzteres wird durch konz. Schwefelsäure geleitet, und ist dann noch mit etwa 8 Proz. Wasserstoff verunreinigt.

Eigenschaften. H_4C ist ein farbloses Gas, ohne Geruch und Geschmack, von 0,55 sp. G. Bei 7° konnte es durch einen Druck von 180 Atm. bei plötzlicher Expansion als Flüssigkeit erhalten werden. Es ist ein brennbares Gas und verbrennt mit wenig leuchtender Flamme zu Wasser und Kohlensäure, $H_4C + 4\,O = 2\,H_2O + CO_2$; wobei 1 Vol. H_4C 2 Vol. Sauerstoff zur Verbrennung nötig hat. In diesem Verhältnis mit Sauerstoff gemengt, entsteht beim Entzünden die heftigste Explosion.

Explosionsfähig sind Gemenge, bei welchen auf 1 Vol. H_4C zwischen 0,88 bis 10,11 Vol. Sauerstoff, oder zwischen 7 bis 15 Vol. atm. Luft treffen.

In den Steinkohlengruben heissen explosionsfähige Gemenge von H_4C mit atm. Luft schlagende Wetter.

Ein Gemeng von H_4C mit Sauerstoff entzündet sich bei etwa 650°, mit atm. Luft bei 790°.

H_4C_2, Äthylen, Elayl, ölbildendes Gas, schwerer Kohlenwasserstoff.

Geschichtliches. Die erste hieher zählende Beobachtung scheint 1669 Becher gemacht zu haben, der aus Weingeist und Vitriol ein brennbares Gas erhielt. 1779 stellte Ingenhouss dasselbe aus gleichem Material her. 1795 wurde dieses Gas näher untersucht von vier holländischen Chemikern (Deimann, Troostwyk, Bondt und Lauwerenburgh), welche auch beobachteten, dass es mit Chlor eine ölige Verbindung liefert, weshalb es ölbildendes Gas genannt wurde.

Vorkommen. Es findet sich in den gasförmigen Produkten der trockenen Destillation vieler organischer Körper, besonders der Fette, der Petroleumrückstände, der Kannelkohlen, der Steinkohlen u. s. w. und bedingt wesentlich die Leuchtkraft der Leuchtgase.

Im Steinkohlengas beträgt es meistens nur 4 bis 5 Proz., im Kannelgas 13 bis 24 Proz., im Holzgas 6 bis 10 Proz., im Gas aus Petroleumrückständen 27 bis 33 Proz.

Darstellung. Man leitet Alkoholdampf durch eine auf 160 bis 165° erwärmte Schwefelsäure, wobei ersterer zerfällt nach der Gleichung

$$C_2H_6O = H_4C_2 + H_2O.$$

Zur Befreiung von den Alkohol- und Äther-Dämpfen muss das Gas durch gut gekühlte Vorlagen und durch Schwefelsäure geleitet werden.

Eigenschaften. H_4C_2 ist ein farbloses Gas von eigentümlichem Geruch und von 0,98 sp. G. Dasselbe wirkt schädlich auf den Organismus; es löst sich in 8 Vol. Wasser. Es wird bei —75° durch 5 Atm. und bei 0° durch $42^1/_2$ Atm. zu einer wasserhellen Flüssigkeit kondensiert, welche bei —105° siedet und durch Verdunsten im Vacuum eine Kälte von —136° liefert, wobei selbst Schwefelkohlenstoff und Alkohol gefrieren.

Äthylen brennt mit leuchtender Flamme; den Verbrennungsprozess drückt die Gleichung $H_4C_2 + 6O = 2H_2O + 2CO_2$ aus.

1 Vol. Äthylen braucht hiebei 3 Vol. Sauerstoff, oder 15 Vol. atm. Luft.

Gemenge von 1 Vol. H_4C_2 mit 0,3 bis 28 Vol. Sauerstoff oder mit 9 bis 19 Vol. atm. Luft sind beim Entzünden explosibel.

Leitet man Äthylen durch eine rotglühende Röhre, so tritt Zersetzung ein nach der Gleichung

$$H_4C_2 = H_4C + C.$$

Der elektrische Funke sowie die Weissglut zerlegen es in Kohlenstoff und Wasserstoff. Die Leuchtkraft des Äthylens beruht auf der Ausscheidung von glühendem Kohlenstoff. Betrachtet man die Flamme desselben, so sieht man, dass das aus der Röhre A (Fig. 24) austretende Gas in a a′ nicht verbrennt, weil hier kein Sauerstoff dazu tritt; in f e g findet eine teilweise Verbrennung statt unter Ausscheidung von glühendem Kohlenstoff, welcher erst in dem äusseren Teile d c b verbrennt, weil hier Sauerstoff im Überschuss dazu treten kann. Dieser Teil leuchtet nur wenig, entwickelt aber die grösste Hitze. Das Gleiche findet bei jeder Leuchtgasflamme statt; je höher die Temperatur wird, desto weissglühender erscheint der ausgeschiedene Kohlenstoff, bei niederer Temperatur entsteht nur eine gelbe oder rötliche Flamme. Bei dem gewöhnlichen Steinkohlenleuchtgas hat der grosse Gehalt an gegen 80 Proz. nicht leuchtender Gase, Grubengas und Wasserstoff, die Bedeutung, dass durch die Hitze, welche dieselben beim Verbrennen entwickeln, der aus den schweren Kohlenwasserstoffen ausgeschiedene Kohlenstoff zum Weissglühen gebracht wird.

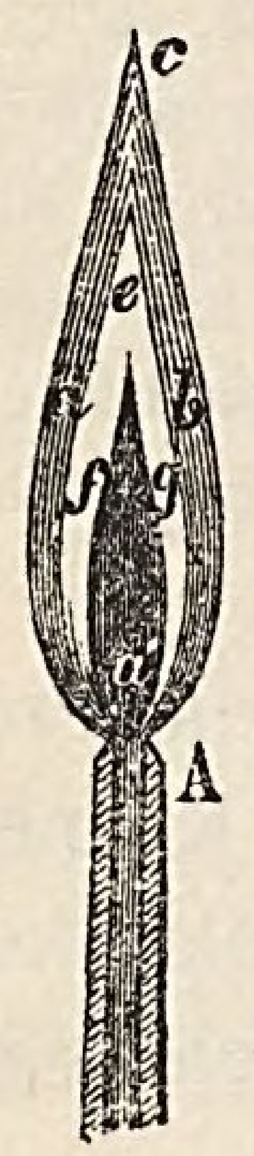


Fig. 24.

Mit dem gleichen Volumen Chlor gibt Äthylen einen ölartigen Körper, $C_2H_4Cl_2$, das sogenannte Öl der vier holländischen Chemiker. Von rauchender Schwefelsäure und von Brom wird Äthylen absorbiert.

H_2C_2, Acetylen.

Darstellung. Es entsteht bei sehr hoher Temperatur unter den Zersetzungsprodukten von Äthylen, Grubengas, Alkoholdampf u. s. w., und findet sich deshalb auch immer in Spuren im Leuchtgas.

Bei unvollständiger Verbrennung von Äther oder von Leuchtgas bildet es sich gleichfalls, z. B. in einem Bunsenschen Brenner, bei welchem die Flamme zurückgeschlagen ist.

Rein wird es erhalten aus Bromäthylen und alkoholischer Kalilauge.

Eigenschaften. Es ist ein farbloses, giftiges Gas, von unangenehmem Geruch, welches mit russender Flamme brennt. Durch Einwirkung auf ammoniakalische Kupferlösung entsteht ein roter, sehr explosibler Niederschlag von Acetylenkupfer, eine Verbindung, welche auch schon in kupfernen Gasleitungsröhren gefunden wurde und darin Anlass zu Explosionen gab.

Die Verbindungen des Kohlenstoffs mit Chlor.

Bekannt sind die Verbindungen:

Cl_4C, Tetrachlorkohlenstoff, Kohlenstoffsuperchlorid, Tetrachlormethan (d. h. H_4C, in welchem aller H durch Cl ersetzt ist).

Bildet sich bei Einwirkung von 4 Vol. Chlor auf 1 Vol. H_4C, oder von Chlor auf Schwefelkohlenstoffdampf in der Glühhitze. Es ist ein farbloses, ätherisch riechendes Öl, welches bei 78° siedet.

Cl_4C_2, Einfach Chlorkohlenstoff, Tetrachloräthylen, (d. h. H_4C_2, in welchem aller H durch Cl ersetzt ist).

Bildet sich aus anderthalbfach Chlorkohlenstoff, Cl_6C_2, sowohl in der Glühhitze, als durch Einwirkung von Schwefelkalium, oder durch Reduktion mit Zink und Schwefelsäure. Es ist ein farbloses Öl, das zwischen 117 und 122° siedet.

Cl_6C_2, Anderthalbfach Chlorkohlenstoff, Perchloräthan (d. h. Äthan, H_6C_2, in welchem aller H durch Cl ersetzt ist).

Entsteht durch Einwirkung von Chlor auf das Öl der holländischen Chemiker im Sonnenlichte; denn

$$C_2H_4Cl_2 + 8\,Cl = Cl_6C_2 + 4\,H\,Cl.$$

Bildet wasserhelle rhombische Säulen, welche bei 160—182° schmelzen und sofort ins Sieden gelangen.

Zu diesen Chlorverbindungen sind die drei korrespondierenden Bromverbindungen bekannt; von den Jodverbindungen nur J_4C, Vierfach Jodkohlenstoff. Dieselben haben untergeordnete Bedeutung.

Die Verbindungen des Kohlenstoffs mit Sauerstoff.

Von Kohlenstoff mit Sauerstoff sind zwei Verbindungen bekannt: CO_2, Kohlensäureanhydrid, und CO, Kohlenoxyd. Die zu CO_2 gehörende Säure, H_2CO_3, ist nur als Lösung in Wasser anzunehmen.

CO_2, Kohlensäureanhydrid und H_2CO_3, Kohlensäure.

Geschichtliches. Libavius nennt 1597 als die Ursache des sauren Geschmackes der Sauerwasser eine durch Fäulnis entstandene Säure, als einen spiritus von grosser Flüchtigkeit. Van Helmont kennt Kohlensäure als spiritus sylvestris, welcher sich aus kalkigen Substanzen und Alkalien mit Säuren entwickelt, bei der Gährung entsteht und auf Tiere erstickend einwirkt. Gründliche Kenntnis verbreiten 1757 Blacks Arbeiten; derselbe nennt die Kohlensäure fixe Luft. Die Bildung von Kohlensäure durch Verbrennung von Kohlenstoff erklärt 1775 Lavoisier als die Folge eines Oxydationsprozesses.

Vorkommen. Kohlensäuregas findet sich in der atm. Luft und bildet sich bei dem Verwesungs-, Gährungs-, Verbrennungs- und Atmungsprozess. Es findet sich oft in grosser und deshalb tödlicher Menge in Gärungskellern, Brunnenschachten, in den Dunsthöhlen und Hundsgrotten. In Wasser gelöst findet es sich in jedem Trinkwasser, in grosser Menge in den Sauerwassern, z. B. von Selters. An manchen Orten, wie bei Trier und Brohl in der Rheingegend, in den Dunsthöhlen bei Pyrmont, in der Hundsgrotte bei Neapel u. s. w. entströmen der Erde grosse Mengen von Kohlensäuregas.

In ungeheuerer Menge findet sich die Kohlensäure gebunden an Basen, besonders an Kalk und Magnesia; diese Verbindungen bilden als Kalkstein, Kreide, Marmor, Dolomit u. s. w. ganze Gebirgsstöcke.

Darstellung des Anhydrids:

I. Durch Verbrennen von Kohlenstoff in Sauerstoff.
II. Durch Glühen von $Ca\,C\,O_3$ und $Mg\,C\,O_3$.
III. Durch Erhitzen von $Na\,H\,C\,O_3$.
IV. Durch Auflösen von Marmor in Salzsäure, oder von Magnesit in Schwefelsäure.

ad I. Rein und frei von überschüssigem Sauerstoff kann auf diese Weise $C\,O_2$ nicht erhalten werden.

ad II. Diese Operation wird im grossen vorgenommen, um den gebrannten Kalk zu gewinnen, durch Erhitzen von kohlensaurem Kalk, $Ca\,C\,O_3$, indem $Ca\,C\,O_3 = Ca\,O + C\,O_2$. Ebenso gibt kohlensaure Magnesia in der Hitze $C\,O_2$ nach der Gleichung $Mg\,C\,O_3 = Mg\,O + C\,O_2$.

ad III. Erwärmt man saures kohlensaures Natrium, $NaHCO_3$, gelinde, so entsteht normales Salz unter Abgabe von Kohlensäure; denn $2\,Na\,H\,C\,O_3 = Na_2\,C\,O_3 + H_2\,O + C\,O_2$.

ad IV. Die im Laboratorium, sowie zur Darstellung der künstlichen kohlensauren Wasser gebräuchlichste Methode ist Auflösen von kohlensaurem Kalk, wie Marmor, in Salzsäure

$$Ca\,C\,O_3 + 2\,H\,Cl = Ca\,Cl_2 + H_2\,O + C\,O_2.$$

Auch kohlensaure Magnesia, natürlicher Magnesit, gibt mit verdünnter Schwefelsäure Kohlensäure

$$Mg\,C\,O_3 + H_2\,S\,O_4 = Mg\,S\,O_4 + H_2\,O + C\,O_2.$$

Eigenschaften. Kohlensäureanhydrid, meistens kurzweg Kohlensäure genannt, bildet ein farbloses Gas von schwach saurem Geschmack und schwachem Geruch, von 1,52 sp. G. Die-

ses Gas ist nicht brennbar und bringt einen brennenden Körper zum Verlöschen; ein lebendes Wesen erstickt darin; auch mit Luft gemengt machen sich grössere Kohlensäuremengen gesundheitsschädlich geltend, so dass eine Zimmerluft, welche über $1^1/_2$ pro mille Kohlensäure enthält, für die Dauer gesundheitsschädlich wirkt, bei 30 Proz. Kohlensäuregehalt erstickt ein Tier.

In Wasser ist Kohlensäure löslich, wobei 1 Vol. Wasser von 0^0 $1^3/_4$ Vol. und von 15^0 1 Vol. dieses Gases auflöst. In dieser Lösung ist die Verbindung H_2CO_3, Kohlensäure, enthalten; Lackmus wird durch dieselbe schwach gerötet. Bei starkem Druck wird eine dem Drucke nahezu porportional grössere Gewichtsmenge von CO_2 gelöst; so löst z. B.

Wasser von $12^1/_2{}^0$ bei	1	Atmosphärendruck	1,08	Vol. CO_2
	5	„	5,15	„ „
	10	„	9,65	„ „
	15	„	13,63	„ „
	20	„	17,11	„ „

Setzt man diese unter Druck mit Kohlensäure gesättigten Wasser dem gewöhnlichen Luftdruck aus, so entweicht der Überschuss des Gases unter Aufbrausen. Auf diesem Prinzip beruht z. B. der Liebigsche Gaskrug (Fig. 25). Der obere Teil C ist mit Wasser gefüllt und durch Aufschrauben der Röhre g d geschlossen; derselbe steht durch die feinen Öffnungen a in der Scheidewand A mit dem unteren Teile B in Verbindung, welcher durch b mit doppelkohlensaurem Natron und Weinsäure gefüllt wird, wodurch das Wasser in C sich mit Kohlensäure unter höherem Druck sättigt. Drückt man auf den oberen Knopf c, so öffnet sich das Ventil und das mit Kohlensäure beladene Wasser wird durch g d herausgeschleudert. Für je 1 Liter Wasser in C gibt man 14—20 g Weinsäure und 16—23 g doppelkohlensaures Natron mit etwas Wasser in die untere Abteilung B.

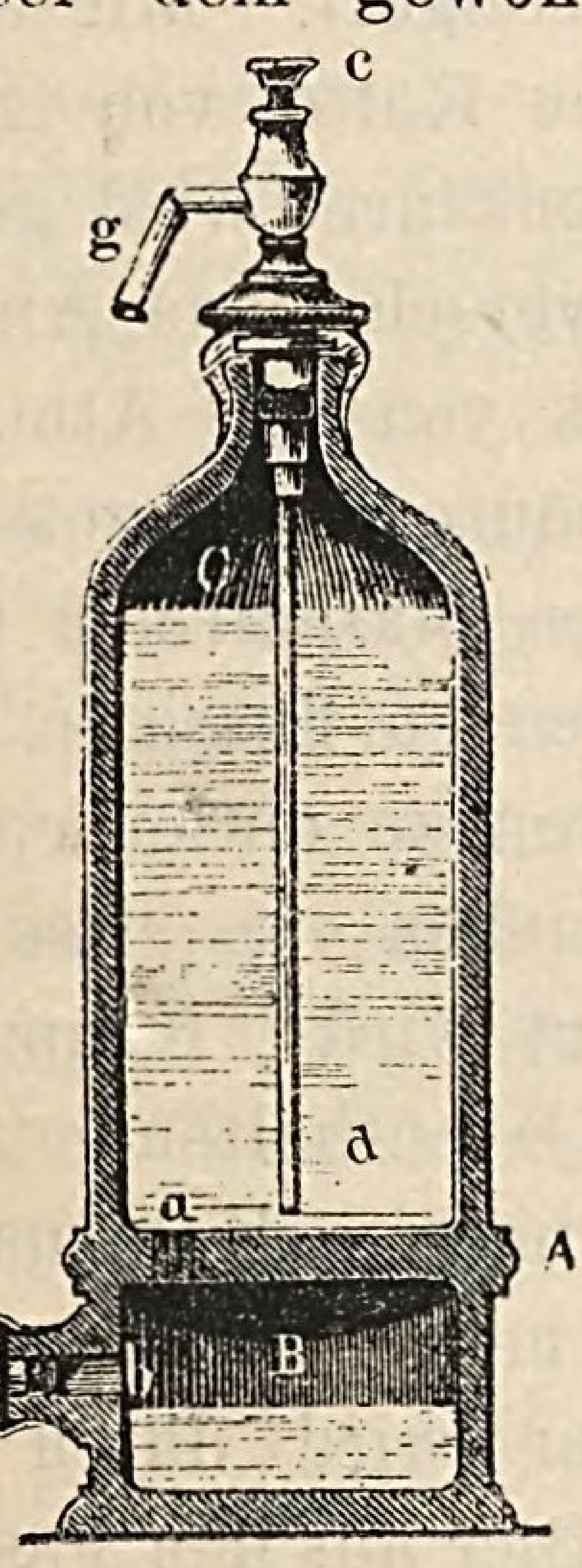


Fig. 25.

Die Kohlensäure ist ein koerzibles Gas, welches durch einen Druck von 36 Atm. bei 0^0, oder von 21 Atm. bei -20^0,

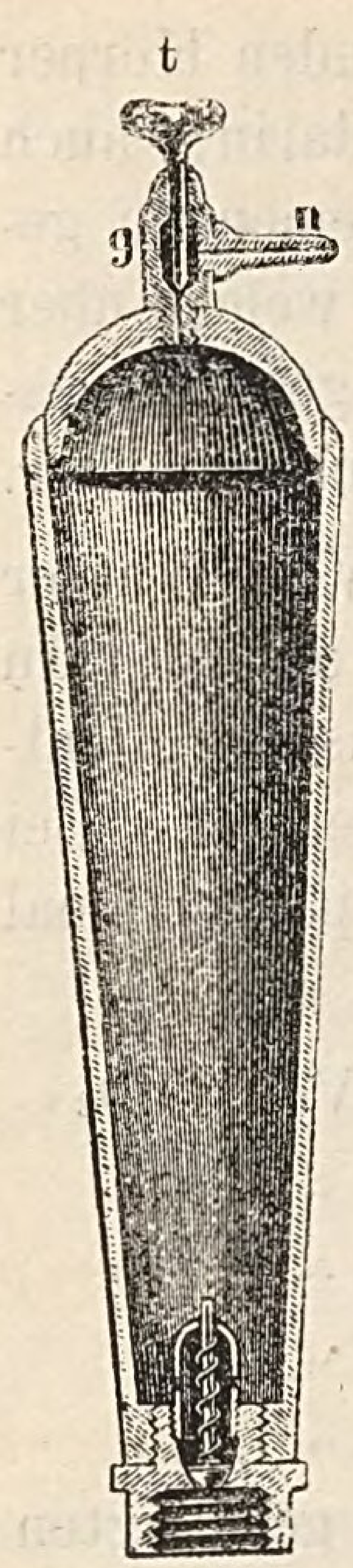


Fig. 26.

oder von 90 Atm. bei 40° in den flüssigen Zustand übergeht. Völlig gefahrlos kann CO_2 in der schmiedeisernen Flasche (Fig. 26) komprimiert werden. Dieselbe wird auf eine Saug- und Druckpumpe aufgeschraubt; das untere Ventil ist so eingerichtet, dass es sich nur nach Innen öffnet. Sobald ein Druck von über 36 Atm. bei 0° hierin durch Einpressen von Kohlensäure entstanden ist, verdichtet sich die weiter eingepumpte Kohlensäure zur Flüssigkeit, die durch Umdrehen der Flasche und Zurückschrauben von t aus der Mündung n herausgeschleudert und in einer mit feinen Öffnungen versehenen Blechbüchse gesammelt wird. Die flüssige Kohlensäure verdunstet dabei teilweise so rasch an der Luft, dass der Rest beim Öffnen der Büchse als eine gefrorene Masse hinterbleibt. Diese feste Kohlensäure erscheint weiss, schneeartig und verdunstet langsam unter Erzeugung einer Kälte von — 79°, die im Vacuum sich auf — 97° steigert. Mit Äther versetzt erzeugt sie beim Verdunsten eine Kälte von gegen — 100°. Die komprimierte, flüssige Kohlensäure wird gegenwärtig fabrikmässig hergestellt und findet verschiedene Anwendungen; so lässt Krupp in Essen den Druck von 800 Atm. der auf 200° erwärmten komprimierten Kohlensäure auf gegossenen Stahl in der Gussform einwirken, um einen blasenfreien Guss zu erzielen, ferner die Kälte der verdampfenden flüssigen Kohlensäure, um die Stahlreife von Kanonenrohren zu entfernen, indem sich dabei die letzteren zusammenziehen, so dass der Zusammenhang mit den Stahlreifen gelockert wird. Krupp benützt Kohlensäure-Bomben bis zu 340 kg. CO_2 enthaltend. Auch bei Dampffeuerspritzen erleidet die komprimierte Kohlensäure Anwendung, indem sie die Maschine treiben muss, bis der nötige Dampfdruck im Kessel erzielt ist. Ferner wird durch den Druck der komprimierten Kohlensäure das Bier aus den Fässern in höhere Etagen geleitet. Die durch Verdampfen der flüssigen Kohlensäure erzeugte grosse Kälte dient auch zur Eisgewinnung.

In der höchsten Glühhitze zerfällt CO_2 in CO und O. Bei Zutritt des Lichtes zerlegen die grünen Pflanzenteile die Kohlensäure unter Abgabe von freiem Sauerstoff.

Die Kohlensäure hat antiseptische Wirkung, so dass frisches Fleisch sehr gut darin aufbewahrt werden kann.

Die Alkalien und die alkalischen Erden absorbieren bei Gegenwart von Wasser rasch die Kohlensäure und bilden damit kohlensaure Salze.

Die eigentliche Kohlensäure nach der Formel H_2CO_3 ist nicht herstellbar, sondern nur in der wässerigen Lösung des Anhydrids anzunehmen. Gut bekannt und häufig in der Natur vorkommend sind die Salze derselben, die Karbonate.

Die Kohlensäure bildet normale und saure Salze, z. B. K_2CO_3 und $KHCO_3$. Die letzteren zerfallen in der Wärme in normale Salze unter Abgabe der Hälfte ihrer Kohlensäure, z. B. $2\,KHCO_3 = K_2CO_3 + CO_2 + H_2O$. Von den normalen Karbonaten sind nur die der Alkalien in Wasser löslich, während die sauren alle löslich sind.

Nachweisung. Die freie Kohlensäure lässt sich durch die Trübung von Kalk- oder Barytwasser nachweisen.

Die Karbonate geben, mit Salzsäure übergossen, ein lebhaftes Aufbrausen durch Entweichen von Kohlensäuregas.

CO, Kohlenoxyd.

Geschichtliches. Wenn auch die Schädlichkeit des Dampfes der Holzkohlen schon 1716 Hoffmann erwähnte, so wurde dieses Gas doch erst 1776 von Lassone durch Glühen von Zinkoxyd mit Kohle als eine besondere Gasart erhalten. Cruikshank erklärte um 1800 dieses Gas als Sauerstoff haltig und gab ihm den Namen Kohlenoxyd.

Vorkommen. Dieses Gas findet sich in den Produkten einer unvollständigen Verbrennung von Kohlenstoff, im sogen. Kohlendunst bildet es den giftigen Bestandteil. Der Kohlendunst entsteht beim Verbrennen von Kohle im offenen Kohlenbecken und enthält im Durchschnitt $^1/_3$ Proz. Kohlenoxyd nebst $6^3/_4$ Proz. CO_2. Auch bei der Gewinnung der Metalle aus ihren Oxyden durch Reduktion mit Kohle tritt Kohlenoxyd auf.

Darstellung. I. Durch Leiten von CO_2 über glühende Kohle.

II. Durch Erhitzen von Metalloxyden mit Kohle.

III. Durch Erwärmen der Oxalsäure oder eines ameisensauren Salzes mit Schwefelsäure.

ad I. Kohlensäure, über eine Schichte glühender Kohle geleitet, zersetzt sich $CO_2 + C = 2\,CO$.

ad II. Erhitzt man z. B. Zinkoxyd mit überschüssiger Kohle, so bildet sich Metall und Kohlenoxyd $Zn O + C = Zn + C O$.

ad III. Durch Erhitzen von Oxalsäure, oder besser durch Kochen derselben mit Schwefelsäure, entsteht $C O$ und $C O_2$; denn $H_2 C_2 O_4 = H_2 O + C O + C O_2$. Die Kohlensäure wird durch Kalilauge oder Kalkmilch entfernt.

Ameisensaures Natron gibt beim Erhitzen mit Schwefelsäure reines Kohlenoxyd

$$2 Na C H_2 O_2 + H_2 S O_4 = Na_2 S O_4 + 2 H_2 O + 2 C O.$$

Eigenschaften. Kohlenoxyd ist ein farb-, geruch- und geschmackloses Gas von 0,97 sp. G. Bei -136^0 konnte es durch einen Druck von 150 Atm. nicht verflüssigt werden, ebensowenig bei -29^0 durch 300 Atm.; im letzteren Falle wurde es aber bei plötzlicher Expansion verflüssigt. In Wasser ist es nur sehr wenig löslich. Es verbrennt mit schön blauer Flamme, wie an jedem offenen Kohlenfeuer zu sehen, zu Kohlensäure. Mit 0,075 bis 3,3 Vol. Sauerstoff oder mit $^1/_3$ bis 5 Vol. atm. Luft gemengt, explodiert Kohlenoxyd beim Entzünden. Es ist ein sehr giftiges Gas, so dass schon ein Gehalt der atm. Luft an 0,3 bis 0,5 Proz. Kohlenoxyd tödlich wirkt. Auch die Giftigkeit des Leuchtgases beruht auf dessen Gehalt von 4 bis 10 Proz. Kohlenoxyd. Die Veränderung des Blutes durch Kohlenoxyd lässt sich spektralanalytisch nachweisen. Palladiumchlorür wird durch Kohlenoxyd geschwärzt.

Im Ganzen ist Kohlenoxyd ein ziemlich indifferenter Körper; mit Chlor verbindet es sich aber sogleich direkt im Sonnenlichte zu $C O Cl_2$, sogen. Phosgen, welches ein farbloses, stark riechendes Gas ist, und sich verdichten lässt zu einer bei $+ 8^0$ siedenden Flüssigkeit.

Von einer Lösung von Kupferchlorür in Salzsäure wird Kohlenoxyd leicht absorbiert.

Die Verbindungen des Kohlenstoffs mit Schwefel.

Die Verbindung $C S$, Kohlenmonosulfid, soll durch Zersetzung von $C S_2$ im Sonnenlichte langsam entstehen als ein rötliches, unlösliches Pulver. Die Verbindungen $C_2 S_3$, $C_4 S$ und $C_5 S_2$ sind noch unsicher und unwichtig. Von Bedeutung ist bloss:

$C S_2$, Schwefelkohlenstoff.

Geschichtliches. Er wurde zuerst, aber noch unsicher, von Scheele bei Einwirkung von Schwefel auf glühende Kohle beobachtet; Lampadius erhielt

1796 den flüssigen Schwefelkohlenstoff. Die Zusammensetzung ermittelte 1812 Vauquelin, sowie Berzelius.

Vorkommen. Findet sich in den Produkten der Erhitzung Kohlenstoff und Schwefel haltiger Körper, und kommt deshalb auch im Steinkohlenleuchtgas, besonders in dem aus englischen Kohlen erhaltenen, vor. Ferner findet er sich in den flüchtigsten Teilen der Destillation des Steinkohlenteers, wie im sogen. Vorlauf und in den leichten Ölen. Auch im Senföl ist Schwefelkohlenstoff vorhanden.

Darstellung. Im kleinen wird CS_2 dargestellt, indem man durch eine mit Kohle gefüllte, glühende Porzellanröhre Schwefeldampf leitet und das Produkt kondensiert. Im grossen benützt man stehende, mit Kohle gefüllte Retorten, die nur auf mittlere Rotglut erhitzt werden; am Boden lässt man den Schwefel eintreten, derselbe verdampft und durchstreicht die glühende Kohlenschichte. Der dabei gebildete Schwefelkohlenstoff wird in röhrenförmigen, durch die Luft gekühlten, Kondensatoren verdichtet und unter Wasser gesammelt. Zur Reindarstellung wird derselbe wiederholt destilliert, mit rauchender Salpetersäure anhaltend geschüttelt, mit Wasser verdünnt und bei 50^0 abdestilliert.

Eigenschaften. Der völlig reine Schwefelkohlenstoff bildet eine farblose, wasserhelle Flüssigkeit von einem nicht unangenehmen Geruch, während der ungereinigte übelriechend ist. Das sp. G. ist 1,26; in Wasser ist er unlöslich. Er verbrennt mit bläulich weisser Flamme zu SO_2 und CO_2; der Dampf desselben, mit Sauerstoff oder Luft gemengt, explodiert heftig beim Entzünden, schon bei einer Temperatur von 149^0. In Stickoxydgas verbrennt er mit intensiv weissem Lichte. Schwefelkohlenstoff ist sehr flüchtig, und siedet bei 47^0. Durch Verdampfen des Schwefelkohlenstoffs entsteht eine sehr bedeutende Kälte; mit Äther gemengt, tritt im luftleeren Raum eine so niedere Temperatur auf, dass der Schwefelkohlenstoff erstarrt; mit verdichtetem Stickoxydul verdampfend entsteht eine Kälte von — 140^0. Der Schwefelkohlenstoff wird fest bei — 116^0.

Tränkt man Fliesspapier mit Schwefelkohlenstoff und lässt denselben an der feuchten Luft verdampfen, so überziehen sich bald die Ränder des Papiers mit blumenkohlartigen Massen, welche $2\,CS_2 . H_2O$ sein sollen und bei etwas über — 3^0 zerfallen.

Der Dampf von CS_2 wirkt beim Einatmen schädlich und besitzt antiseptische Wirkung. Der Schwefelkohlenstoff ist ein ausgezeichnetes Auflösungsmittel für Schwefel, Phosphor, Jod, Fette, Öle, Kautschuk, Harze u. s. w.

Der Schwefelkohlenstoff ist als das Anhydrid einer nicht herstellbaren Sulfosäure, H_2CS_3, zu betrachten und bildet mit Sulfobasen die Sulfokarbonate. So gibt eine Lösung von K_2S mit CS_2 das krystallisierbare Salz K_2CS_3, Kaliumsulfokarbonat.

Nachweisung. Mit alkoholischer Kalilösung geschüttelt bildet CS_2 sogen. xanthogensaures Kalium, welches mit Kupferlösung einen gelben Niederschlag bildet, so dass dadurch noch Spuren von CS_2 erkennbar sind. Noch empfindlicher ist Triäthylphosphin, welches sich durch CS_2 rötet.

Anwendung. Die wichtigste Anwendung erleidet CS_2 zum Extrahieren der Fette und Öle aus den Pressrückständen und Ölsamen; ferner dient derselbe zur Herstellung von Firnissen und Lacken, besonders von Kautschukfirnis. Eine Lösung von Schwefel in CS_2 wird zum Vulkanisieren des Kautschuks benützt. CS_2 wird ferner zum Konservieren von Fleisch verwendet; zur Vertilgung der Reblaus dient er in der Form von Sulfokarbonat und von xanthogensaurem Salz.

Verbindung von Kohlenstoff mit Schwefel und Sauerstoff.

COS, Kohlenoxysulfid, Carbonylsulfid.

Vorkommen. Diese erst 1867 entdeckte Verbindung soll in der Natur ziemlich verbreitet sein, und findet sich in mehreren Thermalquellen.

Darstellung. Aus Schwefelcyankalium und Schwefelsäure

$$KCNS + H_2SO_4 + H_2O = KHSO_4 + COS + H_3N,$$

wobei jedoch noch Blausäure und Schwefelkohlenstoff auftreten. Von ersterer wird es durch Quecksilberoxyd, und von letzterem durch Kältemischung befreit.

Eigenschaften. Es ist ein farbloses Gas von 2,1 sp. G., in Wasser löslich. Die Lösung zersetzt sich unter Bildung von CO_2 und H_2S.

Die Verbindung des Kohlenstoffs mit Stickstoff.

C_2N_2, Cyan.

Geschichtliches. Das Berlinerblau entdeckten zufällig um 1704 Diesbach und Dippel. Gay-Lussac erhielt 1814 das freie Cyan.

Darstellung. Durch Erhitzen des trockenen Cyanquecksilbers

$$HgC_2N_2 = Hg + C_2N_2.$$

Eigenschaften. Das Cyan ist ein giftiges, farbloses

Gas von 1,8 sp. G., weshalb sein Molekül zu C_2N_2 und nicht zu CN zu setzen ist. Es verbrennt mit charakteristisch violetter Flamme. Durch einen Druck von $1^1/_2$ Atm. wird es bei 0^0 flüssig und bei — 35^0 fest. In den Verbindungen verhält sich die Hälfte des Moleküls, also CN, ähnlich den Atomen der Halogene, so dass meistens die den Halogenverbindungen korrespondierenden Cyanverbindungen bekannt sind. Um diese Ähnlichkeit auch in der Formel auszudrücken, setzt man für CN das Zeichen Cy, so dass also z. B. den Chlor- Jod- oder Bromverbindungen H Cl, K J, Ca Br_2, Hg Cl_2 u. s. w. die Cyanverbindungen H Cy, K Cy, Ca Cy_2, Hg Cy_2 u. s. w. entsprechen.

Die Verbindung H Cy heisst Cyanwasserstoffsäure oder Blausäure, und wird erhalten durch Destillation von Blutlaugensalz mit verdünnter Schwefelsäure über Chlorcalcium. Die wasserfreie Blausäure bildet eine farblose, sehr giftige Flüssigkeit, welche bei 26^0 siedet, bei — 14^0 erstarrt und einen eigentümlichen Geruch besitzt. Die wässerige Lösung derselben zersetzt sich; bei Gegenwart einer starken Säure ist sie aber beständiger.

Die Cyanmetalle bilden sich bei Einwirkung starker Basen auf Stickstoff haltige, organische Stoffe; so wird z. B. das Blutlaugensalz, $K_4 Fe_2 Cy_6$, erhalten durch Glühen von Tierstoffen mit Pottasche unter Zusatz von Eisen und nachherigem Behandeln der Masse mit Wasser. Aus dem Blutlaugensalz wird durch Glühen, unter Zusatz von Pottasche und Kohle, das Cyankalium, K Cy, erhalten.

Durch Erhitzen von Blutlaugensalz mit Schwefel und Pottasche entsteht K Cy S, Schwefelcyankalium oder Rhodankalium genannt. Dieses gibt mit Eisenoxydlösung eine intensiv blutrote Färbung.

Die übrigen, komplizierteren Cyanverbindungen behandelt man meistens in der organischen Chemie.

Metalle.

Geschichtliches. Nach Plinius stammt der Name von μετ' ἄλλα, weil die Metalle in Gängen hintereinander vorkommen.

Bei den Alten finden wir noch keine bestimmten Angaben über die Eigenschaften, welche eine metallische Substanz besitzen muss. Ausser dem Metallglanz scheint besonders die Festigkeit sowie die Dehnbarkeit als die wesentlichen Eigenschaften eines Metalls betrachtet worden zu sein. So lässt es Plinius noch unentschieden, ob Quecksilber ein Metall sei.

Geber im 8. Jahrhundert zählt als Metalle: Gold, Silber, Kupfer, Eisen, Zinn und Blei, aber nicht das Quecksilber.

In den Schriften der arabischen Chemiker findet sich die erste Ansicht über die Zusammensetzung der Metalle aufgestellt, besonders in denen Gebers. Hienach sind die Metalle eine Verbindung von Quecksilber und Schwefel; auch Arsenik wird als weiterer Bestandteil genannt, welcher aber dem Schwefel ganz analog sein soll. Durch das Mengenverhältnis, sowie durch die Reinheit dieser Bestandteile erklärt sich die Verschiedenheit der Metalle. Der Schwefel bedingt die Verbrennlichkeit und die Farbe, der Grad des Fixiertseins des Schwefels die Schmelzbarkeit. Dieser Theorie Gebers stimmen alle seine Nachfolger bei.

Im 15. Jahrhundert wird auch noch das Salz als ein Bestandteil der Metalle angenommen; im 17. wird jedoch schon bestritten, dass diese hypothetischen Bestandteile der Metalle identisch mit den darstellbaren seien.

Die phlogistische Theorie nahm nach Stahl an, die Metalle bestehen aus eigentümlichen Metallkalken und dem hypothetischen Phlogiston. Diese Theorie wurde 1775 gestürzt durch Lavoisier, welcher die Metalle als unzerlegbare Elemente erklärte und die Metallkalke als Verbindungen der Metalle mit Sauerstoff erkannte.

Die Alten kannten nur die erwähnten 7 Metalle; erst im 15. Jahrhundert lehrte Basilius Valentinus das Antimon herzustellen und hielt es für eine Abart des Bleis. Derselbe erwähnt des Wismuts, des Zinks, sowie des Arsens als metallischer Körper. Das Kobalt erklärt 1735 Brandt für ein Metall, 1751 Cronstedt das Nickel; 1750 wird Platin als eigentümliches Metall erkannt.

In Folge der Fortschritte in der analytischen Chemie kamen in der

zweiten Hälfte des 18. Jahrhunderts als weitere Metalle dazu: Mangan, Wolfram, Molybdän, Uran, Chrom u. s. w.

Von den Begleitern des Platins wurden 1802 Iridium und Osmium, 1803 Palladium, 1804 Rhodium als Metalle erkannt.

1807 gelang es Davy nachzuweisen, dass in den Alkalien und Erden eigentümliche Metalle vorhanden seien, die durch Hilfe des galvanischen Stroms aus denselben isoliert werden können. So wurden 1807 Kalium und Natrium, 1808 Baryum, Strontium, Calcium und Magnesium, 1827/28 Aluminium und Beryllium metallisch gewonnen.

Das Lithium wurde 1817, das Kadmium 1818 entdeckt. Durch Anwendung des Spektralapparates wurden 1860 Cäsium und 1861 Rubidium von Bunsen und Kirchhoff, 1861 das Thallium von Crookes gefunden.

Einteilung der Metalle. Eine alte Einteilung beruht auf dem Verhalten der Metalle im Feuer; danach teilte bereits Geber dieselben in edle und unedle. Erstere behalten ihren Glanz im Feuer, wie z. B. Gold, letztere verkalken im Feuer, wie Eisen oder Kupfer.

Die Metalle ordnete man früher auch nach ihrer Dehnbarkeit und Hämmerbarkeit. Als nun die nicht dehnbaren Metalle Wismut und Antimon entdeckt waren, betrachtete man diese als Bastarde der Metalle und nannte sie Halbmetalle.

Nachdem eine grössere Anzahl von Metallen bekannt war, teilte man dieselben nach ihrem spezifischen Gewicht ein in leichte Metalle, auch Halbmetalle genannt, und in schwere oder Erzmetalle. Als Grenze wurde die Zahl 5,0 gewählt.

Die leichten Metalle werden allgemein in drei Gruppen eingeteilt, welche auf den Eigenschaften der Oxyde derselben basieren, die schweren Metalle mehr beliebig, meistens nach ihrer Wertigkeit. Man kann sonach vier Hauptgruppen der Metalle aufstellen:

I. Metalle der Alkalien.

Die Affinität zu Sauerstoff ist bei denselben ausserordentlich gross. Ihre Hydroxyde sind die stärksten Basen, in Wasser sehr leicht löslich, die Lösung reagiert stark alkalisch. Hieher gehören die einwertigen Metalle: Kalium, Natrium, Lithium, Cäsium und Rubidium.

II. Metalle der alkalischen Erden.

Die Affinität zu Sauerstoff ist immer noch eine sehr grosse, aber geringer wie bei den Metallen der vorausgehenden Gruppe. Ihre Hydroxyde sind starke Basen, in Wasser ziemlich löslich (Magnesiumhydroxyd ausgenommen), die Lösung reagiert alka-

lisch. Hieher gehören die zweiwertigen Metalle: Baryum, Strontium, Calcium und Magnesium.

III. Metalle der Erden.

Die Affinität zu Sauerstoff ist weit geringer als bei den vorausgehenden. Die Hydroxyde dieser Gruppe sind in Wasser unlöslich, reagieren nicht alkalisch und sind schwache Basen. In diese Gruppe gehören Aluminium, das Metall der Thonerde, Beryllium, Zirconium, Yttrium, Lanthan, Didym, Cer und einige sehr unwichtige.

Kein Metall dieser drei Gruppen kommt gediegen in der Natur vor.

IV. Erzmetalle oder schwere Metalle.

Die Affinität zu Sauerstoff ist geringer als bei den leichten Metallen. Die Hydroxyde sind unlöslich in Wasser und schwache Basen, welche nicht alkalisch reagieren. Hieher gehören alle die im gewöhnlichen Leben als Metalle bezeichneten, wie Eisen, Kupfer, Blei, Gold, Silber u. s. w.

Von den Erzmetallen finden sich mehrere in der Natur gediegen, besonders die edlen Metalle Gold, Silber, Quecksilber, Platin und seine Begleiter, von den unedlen Wismut, Kupfer, Arsen. Die übrigen Metalle finden sich bloss vererzt. Die Erze sind hauptsächlichst Verbindungen der Metalle mit Sauerstoff oder mit Schwefel. Viele Erzmetalle erleiden eine ausgedehnte Anwendung und werden deshalb hüttenmännisch aus ihren Erzen gewonnen.

Physikalische Eigenschaften der Metalle.

Die Metalle sind undurchsichtig und besitzen einen starken Glanz, welcher jedoch nur im kompakten Zustand und bei glatter Oberfläche sich zeigt; im feinverteilten Zustand, wie z. B. bei Platinschwamm, und bei unebener Oberfläche, wie z. B. bei mattem Gold oder Silber, ist der charakteristische Metallglanz nicht wahrnehmbar.

Alle Metalle sind schmelzbar; so schmilzt Quecksilber bei — 39°, Kalium zwischen 55 und 62°, Natrium bei 95°, Zinn bei 228°, Wismut bei 268°, Blei bei 332°, Zink bei 412—420°, Antimon bei 425°, Silber bei 954° (nach älteren Angaben bei 1000°), Kupfer bei 1054° (nach älteren Angaben bei 1173°), Gold bei 1035° (nach älteren Angaben bei 1200°), Platin bei 1775° (nach älteren Angaben bei 2000—2600°).

Legierung nennt man ein durch Zusammenschmelzen von zwei oder mehreren Metallen erhaltenes Gemeng, Quecksilberlegierungen nennt man Amalgame; nicht amalgamierbar sind Eisen und Platin.

Die Legierungen zeigen einen niederern Schmelzpunkt als den berechneten, besonders die Wismutlegierungen. So schmilzt das sogen. Rosesche Metall, welches aus 2 Teilen Wismut, 1 Zinn und 1 Blei besteht, bei 94°.

Destillierbar, d. h. in den gasförmigen Aggregatzustand überführbar, sind Quecksilber, Kalium, Natrium, Kadmium, Zink und Arsen.

Alle Metalle zeigen eine krystallinische Struktur und sind gute Leiter der Elektricität, (besonders Silber und Kupfer), sowie der Wärme.

Das geringste spezifische Gewicht haben die Metalle der Alkalien, nämlich Lithium 0,59, Kalium 0,87, Natrium 0,97; das höchste die Erzmetalle, nämlich Eisen 7,8, Kupfer 8,9, Silber 10,6, Blei 11,3, Quecksilber 13,59, Gold 19,3, Platin 21,4.

Chemische Eigenschaften der Metalle.

Die Verbindungen der Metalle mit Sauerstoff sind hauptsächlichst basische Oxyde. Ausserdem gibt es noch indifferente Oxyde, wie die Suboxyde und Superoxyde, sowie saure, wie Zinnsäure, Übermangansäure, Chromsäure u. s. w.

Die unedlen Erzmetalle oxydieren sich beim Erhitzen durch den Sauerstoff der Luft, die edlen dagegen nicht.

Die Metalle der Alkalien zerlegen das Wasser unter Entwicklung von Wasserstoff und Bildung von Hydroxyden schon bei gewöhnlicher Temperatur; andere Metalle zersetzen das Wasser erst bei höherer Temperatur, wie Magnesium bei 100°, oder Eisen und Zink bei Rotglut.

Die Oxydation der Metalle lässt sich auch, mit Ausnahme der edlen Metalle, leicht bewirken durch Salpetersäure und Glühen des gebildeten Nitrates.

Den Prozess der Trennung der Metalle vom Sauerstoff nennt man Reduktion. Die am häufigsten gebrauchten Reduktionsmittel bei Glühhitze sind Kohle und Wasserstoff; am kräftigsten wirken Kalium und Natrium.

Aus den Salzlösungen werden viele Erzmetalle durch andere Metalle reduziert, besonders durch Zink, welches aus Silber-,

Kupfer-, Zinn-, Blei-Lösung u. s. w. die betreffenden Metalle fällt. Die den Sauerstoffverbindungen entsprechenden Schwefelverbindungen der Metalle sind meistens herstellbar; öfters gibt es sogar mehr Schwefel- als Sauerstoffverbindungen, z. B. $K_2 S$, $K_2 S_2$, $K_2 S_3$, $K_2 S_4$, $K_2 S_5$. Die Löslichkeit der Schwefelmetalle richtet sich meistens nach der Löslichkeit der Oxyde; reagiert das Oxyd alkalisch, dann auch das Schwefelmetall. Die Schwefelmetalle werden erhalten entweder direkt durch Erhitzen des Metalls mit Schwefel, oder durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf die Oxyde oder auf Lösungen der Metallsalze.

Zur Gewinnung von Metall aus den in der Natur vorkommenden Schwefelerzen werden dieselben bei Zutritt der Luft geröstet, wodurch unter Bildung von $S O_2$ das Metalloxyd entsteht, welches durch Glühen mit Kohle reduziert werden kann. Oder man erhitzt das Schwefelerz mit Eisen, wodurch sich Schwefeleisen bildet; z. B. Schwefelblei erhitzt mit Eisen gibt Blei und Schwefeleisen.

Auch die den Oxyden entsprechenden Chlorverbindungen der Metalle sind gewöhnlich herstellbar. Die Chlormetalle sind in Wasser löslich mit Ausnahme von Chlorsilber, Chlorblei, Quecksilberchlorür und Thalliumchlorür.

Die Chlormetalle werden erhalten durch direkte Einwirkung von Metall und Chlor, wobei einige, wie Antimon und Wismut, Feuererscheinungen zeigen, oder durch Auflösen der Metalle sowie ihrer Oxyde in Salzsäure oder Königswasser.

Die Chlormetalle werden reduziert durch Metalle, die grössere Affinität besitzen, so z. B. Chlorsilber durch Zink, oder Chlormagnesium durch Natrium.

I. Gruppe. Die Metalle der Alkalien.

In diese Gruppe gehören die einwertigen Leicht- oder Halbmetalle Kalium, Natrium, Lithium, Cäsium und Rubidium.

Kalium, K = 39,1.

Vorkommen. Kalium findet sich nur gebunden in der Natur, sehr häufig an Kieselsäure, wie im Feldspat und Glimmer. Die durch Verwitterung dieser Mineralien löslich gewordenen Kaliumsalze werden von den Pflanzen aus dem Boden aufgenommen und bleiben nach dem Verbrennen der Pflanzen als Asche zurück, welche besonders kohlensaures Kalium enthält.

Auch das Meerwasser enthält Kaliumsalze. Besonders wichtig ist das Vorkommen von Kaliumsalzen in Stassfurt und Leopoldshall, woselbst vor allem das Mineral Carnallit $KCl + MgCl_2 + 6\,H_2O$ sich in ungeheuerer Menge vorfindet.

Geschichtliches. Das aus der Asche und das aus dem verbrannten Weinstein durch Auslaugen erhaltbare Salz war schon sehr frühe gekannt, so dass auch das Wort Alkali arabischen Ursprungs ist, sich ableitend von Kaljun, Asche.

Erst im vorigen Jahrhundert ersah man einen Unterschied zwischen Kalium- und Natriumverbindungen, und nannte das Kali vegetabilisches und das Natron mineralisches Laugensalz. Im Gegensatz zu den Ammoniakverbindungen wurden beide fixe Alkalien genannt.

Das Metall Kalium erhielt zuerst 1807 Davy.

Darstellung. 1) Im Jahre 1807 zerlegte Davy durch eine Voltasche Säule von 200 Paaren vierzölliger Platten das schwach befeuchtete Ätzkali (K H O) und erhielt am — Pole kleine Kügelchen von Metallglanz.

2) Gay-Lussac und Thenard zeigten 1808, dass Kaliumhydroxyd durch Eisen bei stärkster Weissglut zerlegbar ist.

3) Curaudau zersetzte 1808 das kohlensaure Kalium durch Kohle in der Glühhitze.

Diese Methode ist zur Gewinnung von Kalium die jetzt ausschliesslich verwendete. Der Prozess vollzieht sich nach der Gleichung $K_2CO_3 + 2\,C = 2\,K + 3\,CO$.

Dazu wird verkohlter Weinstein, d. i. kohlensaures Kalium und Kohle, in die schmiedeiserne Flasche V (Fig. 27) mit grober

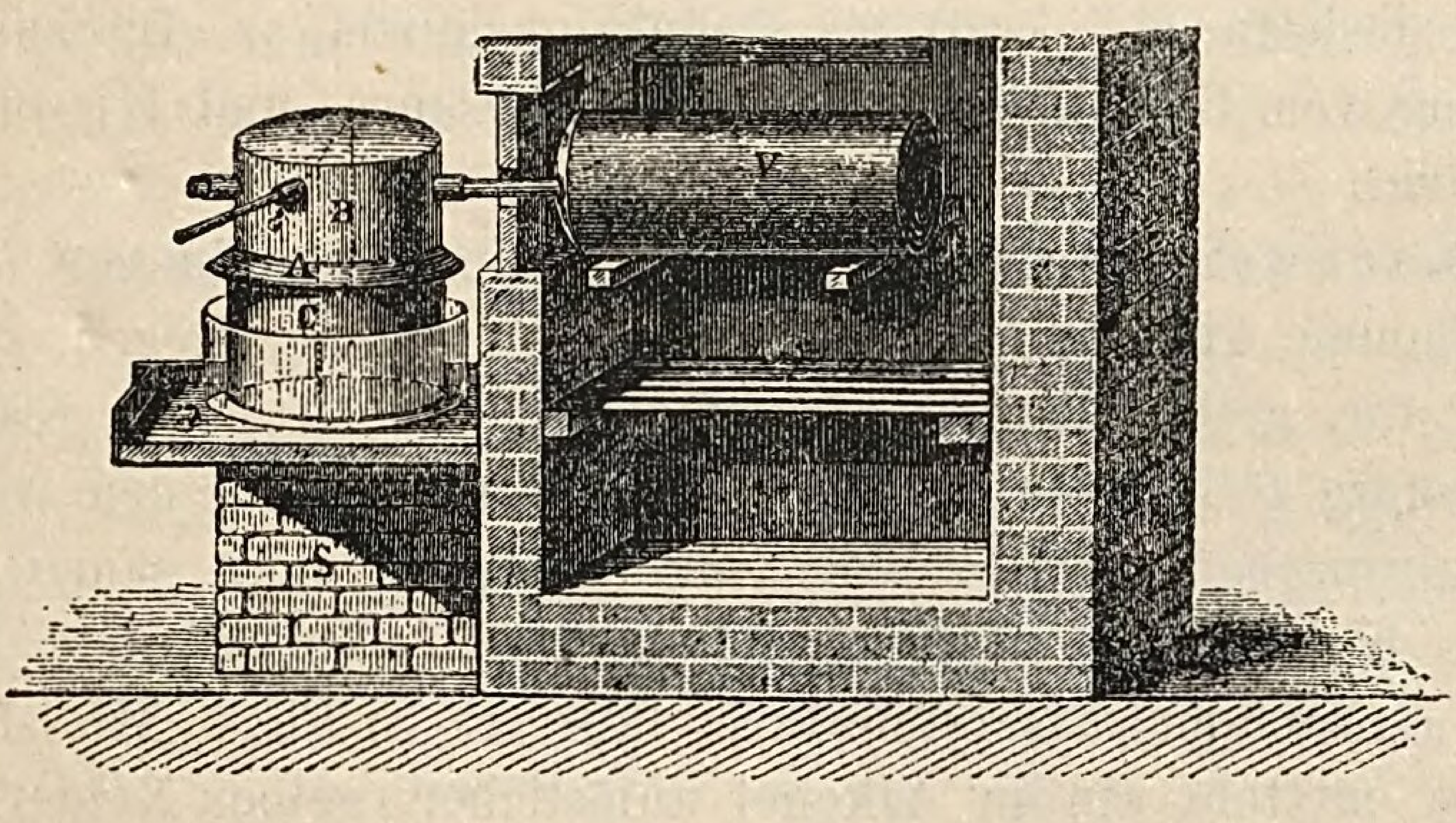


Fig. 27.

Kohle gegeben und bis zur starken Glut gebracht. Die überdestillierenden, grünen Kaliumdämpfe werden in der mit Steinöl (Kohlenwasserstoff) gefüllten Vorlage B A C kondensiert, welche

durch Wasser oder Eis kalt gehalten wird. Aus 100 verkohltem Weinstein erhält man gegen 25 Kalium.

Das mit auftretende Kohlenoxydgas ist ohne Einwirkung auf Kalium bei Weissglut und bei gewöhnlicher Temperatur; dagegen bei dazwischen liegenden Temperaturen bilden sich Kaliumoxyd und Kohle, sowie eine sehr explosible Verbindung.

Das gewonnene rohe Kalium enthält diese Verbindungen; es wird zur Reinigung unter Steinöl durch Erwärmen auf 62^0 geschmolzen und durch Leinwand gepresst, damit die Verunreinigungen, welche bei dieser Temperatur nicht schmelzbar sind, zurückbleiben. Zweckmässiger ist jedoch die Reinigung des rohen Metalls durch Destillation.

Eigenschaften. Das Kalium ist ein silberweisses, glänzendes Metall von 0,87 sp. G., und ein guter Leiter der Elektricität. Bei 55^0 fängt es an flüssig zu werden und schmilzt bei 62^0, siedet bei 73^0 und ist somit destillierbar. Der Dampf besitzt eine schön grüne Farbe. Es oxydiert sich an der Luft und verbrennt erhitzt mit violetter Flamme. Bei $300-400^0$ absorbiert Kalium Wasserstoffgas und bildet $K_4 H_2$, als eine silberglänzende, spröde, krystallinische Verbindung.

Kalium schwimmt auf Wasser und zersetzt dasselbe, wobei in Folge der Wärmeentwicklung der frei werdende Wasserstoff sich an der Luft entzündet und dabei mit violetter Flamme verbrennt.

Das Kalium besitzt die grösste Affinität zu Sauerstoff und dient deshalb als kräftiges Reduktionsmittel, z. B. zur Darstellung von Bor und Silicium aus Borsäure- und Kieselsäureanhydrid.

Nachweisung. Die reinen Kaliumverbindungen färben die Flamme violett; sind Natriumverbindungen zugegen, so verdeckt die gelbe Flamme derselben die violette des Kaliums. Weinsäure fällt aus einer konz. Kaliumsalzlösung einen weissen, krystallinischen Niederschlag von Weinstein, d. i. saures weinsaures Kalium, $K C_4 H_5 O_6$, der in 180 Teilen Wasser löslich ist. Kieselfluorwasserstoffsäure fällt $K_2 Si Fl_6$. Mit Platinchlorid entsteht ein in Alkohol unlöslicher, gelber Niederschlag von $K_2 Pt Cl_6$; derselbe dient zur quantitativen Bestimmung von Kalium.

Kaliumoxyde.

$K_2 O$ entsteht beim Verbrennen von Kalium in trockener Luft neben

Kaliumtetroxyd K_2O_4, ferner durch Erhitzen von Kaliumhydroxyd mit Kalium nach der Gleichung $KHO + K = K_2O + H$.

Kaliumoxyd ist weissgrau, spröde, schmilzt bei Rotglut und verdampft bei höherer Temperatur.

K_2O_2, Kaliumdioxyd, soll sich aus Kalium und trockener Luft bei gelindem Erwärmen neben K_2O bilden als eine gelbe Masse.

K_2O_4, Kaliumtetroxyd oder Kaliumhyperoxyd, entsteht durch anhaltendes Erhitzen von Kalium in trockener Luft, bis die ganze Masse in ein gelbes Pulver verwandelt ist, welches über 280° schmilzt zu einer braunen Flüssigkeit, die bei höherer Temperatur Sauerstoff abgibt. Mit Wasser bildet es Wasserstoffsuperoxyd.

Kaliumhydroxyd, KHO.

Geschichtliches. Schon Galenus (geb. 121 n. Chr.) berichtet über den Gebrauch des Kalkes mit der Asche zur Seifenbereitung, bestimmter Paulus Ägineta im 7. Jahrhundert; derselbe gebraucht die Bezeichnung kaustische Lauge.

Darstellung. Aus Kalium und Wasser entsteht Kaliumhydroxyd. Die gewöhnliche Bereitungsart ist die Zersetzung von kohlensaurem Kalium durch gebrannten Kalk $KCO_3 + CaH_2O_2 = 2KHO + CaCO_3$.

Dazu erhitzt man eine Lösung von 1 Teil kohlensaurem Kalium in 12 Teilen Wasser zum Sieden und setzt solange Kalkbrei zu, bis eine abfiltrierte Probe mit Salzsäure nicht mehr aufbraust. Nach dem Erkalten wird die klare Lauge abgezogen; dieselbe kann in eisernen Kesseln nur auf 1,16 sp. G. (= 14 Proz. K_2O) eingedampft werden. Die weitere Konzentration wird in Silberschalen vorgenommen, da Eisen dadurch angegriffen würde. Durch Abdampfen, bis ein herausgenommener Probetropfen erstarrt, erhält man das trockene Ätzkali (Kali causticum siccum) mit etwa 9% Wassergehalt. Durch weiteres Erhitzen bis zur beginnenden Rotglut entsteht Kali causticum fusum oder lapis causticus.

Eigenschaften. Das Kaliumhydroxyd ist ein weisser, spröder Körper, in der Rotglut flüchtig, leicht löslich in Wasser und in Alkohol. Die wässerige Lösung heisst Kalilauge. Aus dem sp. G. derselben lässt sich der Gehalt von KHO erkennen.

Eine	Kalilauge	von	1,79	sp.	G.	enthält	70	Proz.	KHO.
„	„	„	1,60	„	„	„	55	„	„
„	„	„	1,54	„	„	„	50	„	„
„	„	„	1,41	„	„	„	40	„	„
„	„	„	1,28	„	„	„	30	„	„
„	„	„	1,17	„	„	„	20	„	„
„	„	„	1,08	„	„	„	10	„	„

Die Kalilauge reagiert stark alkalisch, nimmt rasch aus der

Luft Kohlensäure auf und zerstört leicht die tierischen Stoffe, wie Haut, Wolle, Seide u. s. w., während sie auf Pflanzengewebe, wie Baumwolle oder Leinwand, viel weniger einwirkt. Mit Fetten und Ölen gibt sie die weiche Kaliseife, Schmierseife genannt.

Die stärksten Säuren werden durch Kaliumhydroxyd vollständig neutralisiert.

Die Löslichkeit des Kaliumhydroxyds in Alkohol wird öfters benützt zur Reinigung desselben von kohlensaurem-, schwefelsaurem- und Chlor-Kalium.

Anwendungen. Das Kaliumhydroxyd dient in fester Form als lapis causticus in der Chirurgie, als Kalilauge zur Seifenbereitung und im Laboratorium als starke Base, besonders zur Entfernung der Kohlensäure.

Schwefelkalium.

Geschichtliches. Schon Plinius macht Angaben, welche auf eine Art von Schwefelleber deuten. Geber erwähnt die Löslichkeit des Schwefels in Ätzlauge; Berzelius Untersuchungen von 1821 begründen unsere jetzige Anschauung.

Darstellung. Kalium verbindet sich mit Schwefel beim Erhitzen unter lebhafter Feuererscheinung zu Verbindungen K_2S bis K_2S_5. Beim Erhitzen von Kaliumhydroxyd mit Schwefel entsteht sogen. Schwefelleber, welche ausser Schwefelkalium noch unterschwefligsaures und schwefelsaures Kalium enthält.

K_2S, Einfach Schwefelkalium, wird erhalten durch Glühen von schwefelsaurem Kalium mit Kohle $K_2SO_4 + 4C = K_2S + 4CO$, als zinnoberrote Masse.

KHS, Kaliumhydrosulfid, wird erhalten durch Sättigung einer Lösung von Kaliumhydroxyd mit Schwefelwasserstoff und Konzentration im Vacuum; es bildet farblose Krystalle.

K_2S_5, Fünffach Schwefelkalium, bildet sich, wenn eine niedere Schwefelstufe mit Überschuss von Schwefel nicht über 600° erhitzt wird, als eine gelbbraune Masse. Während Einfachschwefelkalium, mit Säuren versetzt, bloss Schwefelwasserstoff entwickelt, scheidet Fünffachschwefelkalium hiebei 4 Atome Schwefel als Schwefelmilch aus, $K_2S_5 + H_2SO_4 = K_2SO_4 + H_2S + 4S$.

Die sogen. Schwefelleber wird erhalten durch Schmelzen gleicher Gewichtsmengen von Pottasche und Schwefel; bei 300° bildet sich K_2S_5 und $K_2S_2O_3$, bei stärkerer Hitze auch noch K_2SO_4. Die offizinelle Schwefelleber wird erhalten durch Zu-

sammenschmelzen von 1 Teil Schwefel mit 2 Teilen kohlensaurem Kalium. Nach dem Erkalten bildet die Schwefelleber eine leberbraune Masse, leicht löslich in Wasser. Als Lösung erhält man dieselbe auch durch Kochen von Kalilauge mit Schwefel.

Chlorkalium, K Cl.

Vorkommen. Findet sich im Meerwasser und besonders im Stassfurter Carnallit und Sylvin.

Gewinnung. I. Aus dem Meerwasser.
II. Aus dem Carnallit.

ad I. Das Meerwasser enthält neben anderen Salzen, wie besonders Natriumchlorid, auch Chlorkalium und zwar zwischen 0,01 bis 0,1 g per Liter. Das Meerwasser lässt man in sogen. Salzgärten verdunsten, bis die bleibende Lösung 32° B. zeigt, wobei Na Cl als Seesalz auskrystallisiert. Wird nun die Mutterlauge bis auf 35° B. konzentriert, so scheidet sich Kochsalz und Bittersalz ($Mg\,S\,O_4$) aus, während zwischen 35 und 37° B. zuerst $K_2\,S\,O_4$ und $Mg\,S\,O_4$, und dann Carnallit $K\,Cl + Mg\,Cl_2 + 6\,H_2\,O$ sich abscheiden. Das letztere Salz kann, ähnlich wie das Stassfurter, auf Chlorkalium verarbeitet werden.

Frankreich produziert aus dem Meerwasser etwa 14 Mill. Zentner Seesalz per Jahr und kann nahezu $^1/_2$ Mill. Zentner Chlorkalium dabei gewinnen.

II. In dem preussischen Bergwerk Stassfurt wurde in einer Tiefe von 256 Meter ein reiches Kaliumsalzlager entdeckt, und in dem daneben befindlichen anhaltischen zu Leopoldshall in 150 Meter Tiefe. Das preussische Bergwerk wurde 1856, das anhaltische 1862 eröffnet, und zwar zur Gewinnung von Steinsalz. Oberhalb des Salzstockes sind reiche Lager von Kaliumsalzen gefunden worden.

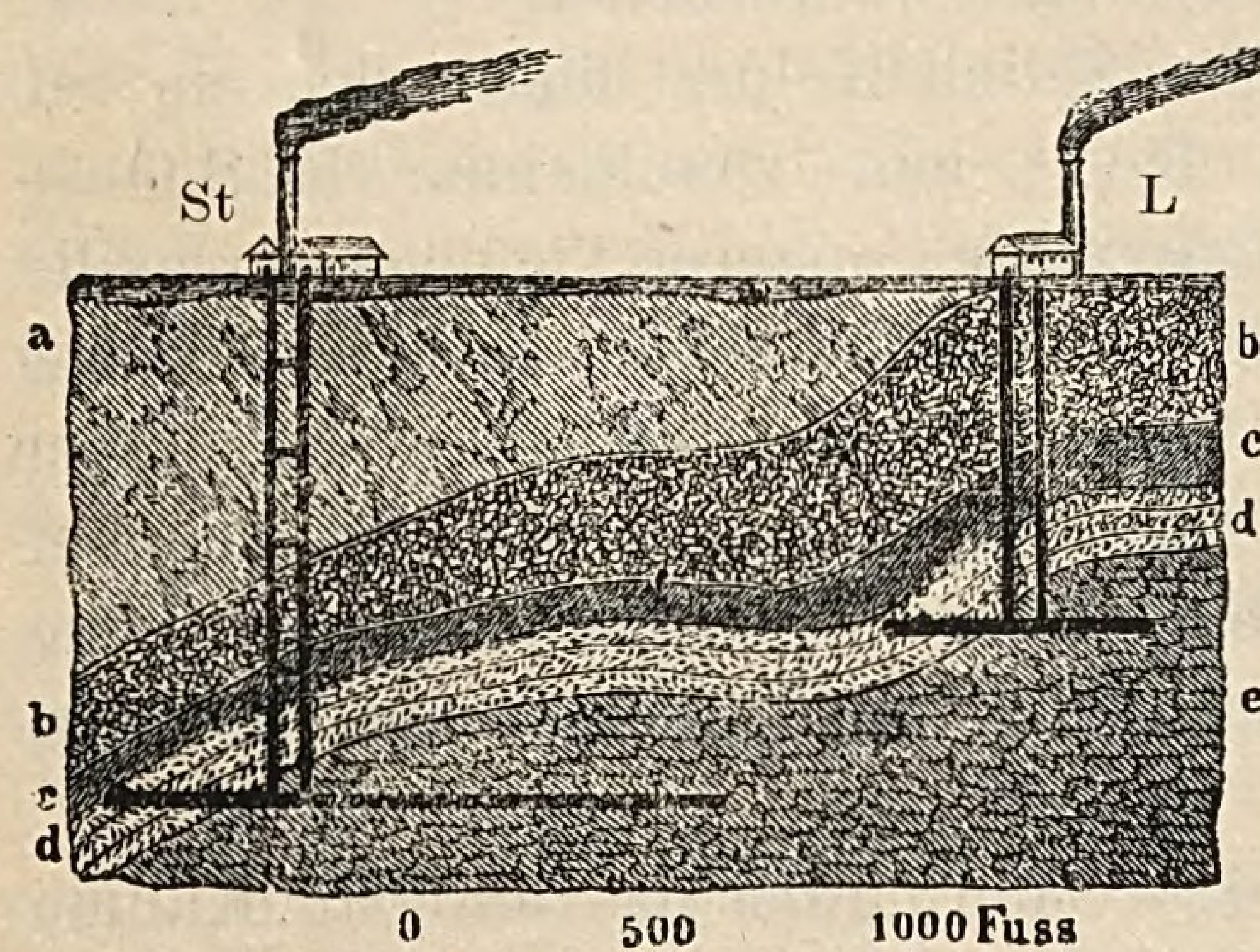


Fig. 28.

Fig. 28 stellt die dortige Bodenformation im Durchschnitt vor. St ist das preussische Bergwerk in Stassfurt und L das anhaltische in Leopoldshall. a ist eine Schichte bunten Sandsteins; b eine 40—90 Meter mächtige Schichte von Gips ($Ca\,S\,O_4 + 2\,H_2\,O$)

und Anhydrit ($CaSO_4$); c eine 8 Meter mächtige Salzthonschichte aus Thon, $MgCO_3$ und $CaSO_4$ bestehend; d die Schichte der Kaliumsalze und e der Salzstock.

Die Schichte d führt den Namen Abraumsalze und zerfällt in drei Regionen. Die oberste, etwa 25 Meter mächtige, heisst die Carnallitregion und enthält das wichtige Mineral Carnallit ($KCl + MgCl_2 + 6 H_2O$) zu 55—60 Proz. mit 25 Proz. Steinsalz, sowie geringere Mengen von Sylvin, Boracit u. s. w. Die mittlere Region, die Kieseritregion, enthält den Kieserit ($MgSO_4 + H_2O$) zu etwa 17 Proz. und gegen 65 Proz. Steinsalz. Die unterste ist die Polyhalitregion; sie enthält den Polyhalit ($2 CaSO_4 + MgSO_4 + K_2SO_4 + 2 H_2O$) zu etwa $6^3/_4$ Proz. und über 90 Proz. Steinsalz.

Für die Gewinnung von Chlorkalium kommt nur die Carnallitregion in Betracht. Der rohe, 55—60 prozentige Carnallit wird nach dem älteren Verfahren mit einer zur Lösung ungenügenden Menge heissen Wassers ($^3/_4$ seines Gewichtes) behandelt, wodurch $^2/_3$ sich auflösen und $^1/_3$ ungelöst zurückbleibt, welch letzteres hauptsächlich aus $NaCl$ und $MgSO_4$ besteht. Beim Erkalten der erhaltenen warmen Lösung krystallisiert ein Teil des Chlorkaliums aus; die bleibende Mutterlauge wird konzentriert, wodurch beim Erkalten reiner, künstlicher Carnallit auskrystallisiert, welch letzterer durch Wasser zerlegt wird, welches das Chlormagnesium löst und das Chlorkalium abscheidet. Nach dem neueren Verfahren nimmt man zur Lösung des rohen Carnallits sofort warme Chlormagnesiumlauge, in welcher Steinsalz und Kieserit fast unlöslich sind.

In Stassfurt und Leopoldshall werden gegenwärtig jährlich gegen 20 Mill. Ztr. rohe Carnallite verarbeitet.

Auch in der galizischen Saline Kalusz findet sich ein reiches Lager von Sylvin, KCl, und von Kainit ($K_2SO_4 + MgSO_4 + MgCl_2 + 6H_2O$), sowie in grösserer Tiefe von Carnallit.

Eigenschaften. Das Chlorkalium bildet farblose Würfel und ist in Wasser leicht löslich, indem 100 Teile Wasser von 0^0 29 und von 100^0 57 Teile Chlorkalium lösen. Bei der Auflösung in Wasser entsteht eine merkliche Temperaturerniedrigung, so dass 1 Teil Chlorkalium und 4 Teile Wasser eine Erniedrigung von $11^1/_2{}^0$ geben.

Anwendung. Da das Chlorkalium das billigste Kaliumsalz ist, so erleidet es die vielfältigste Anwendung, wie zur

Fabrikation der künstlichen Pottasche, zur Überführung des Natronsalpeters in Kalisalpeter, zur Gewinnung des chlorsauren Kaliums, des Alauns u. s. w.

Jodkalium, KJ.

Darstellung. I. Durch Neutralisation von Jodwasserstoffsäure mit kohlensaurem Kalium.

II. Durch Kochen von Jod mit Kalilauge, wobei sich auf 5 Moleküle Jodkalium 1 Molekül jodsaures Kalium, KJO_3, bildet. Wird nun eingedampft und der Rückstand erhitzt, so zersetzt sich KJO_3 in Jodkalium unter Abgabe von Sauerstoff.

III. Durch Zersetzung einer Lösung von Jodeisen mit Pottasche, wobei Jodkalium in Lösung geht unter Fällung von kohlensaurem Eisen.

Eigenschaften. Jodkalium krystallisiert in durchsichtigen Würfeln, die scharf salzig schmecken und leicht in Wasser löslich sind. Jodkalium dient vielfach in der Medizin, sowie in der Photographie.

Bromkalium, KBr.

Darstellung. Bromkalium wird ähnlich gewonnen wie das Jodkalium.

Eigenschaften. Bromkalium krystallisiert in Würfeln, schmeckt salzig und ist in Wasser leicht löslich. Es ist ein in neuerer Zeit vielfach verwendetes Arzneimittel.

Cyankalium, $KCN = KCy$.

Darstellung. Es wird gewonnen durch Erhitzen von Blutlaugensalz, $K_4Fe_2Cy_6$, oder, da hiebei $^1/_3$ des Cyans verloren ginge, durch Erhitzen von Blutlaugensalz mit Pottasche und Kohle. Aus der geglühten Masse löst 60 prozentiger Alkohol das Cyankalium auf.

Eigenschaften. Das Cyankalium bildet eine weisse, undurchsichtige Masse. Es ist sehr giftig, im trockenen Zustand geruchlos; an der Luft riecht es nach Blausäure, indem die Kohlensäure der Luft dasselbe unter Verlust von HCy in kohlensaures Kalium umwandelt, wobei es zerfliesst. Das Cyankalium schmilzt bei beginnender Rotglut, in Wasser ist es leicht löslich und auch in siedendem 60 prozentigem Alkohol. Selbst mit den schwächsten Säuren, wie Kohlensäure, bildet es Blausäure.

Anwendung. Es dient zur galvanischen Versilberung und Vergoldung, indem das Cyankalium mit Silber und Gold lösliche Doppelcyanide bildet, ferner in der Photographie zum

Lösen von Chlor-, Jod- und Brom-Silber, sowie in der analytischen Chemie.

Kaliumsulfat, schwefelsaures Kalium, K_2SO_4.

Vorkommen. Dieses bereits im 14. Jahrhundert bekannte Salz findet sich in der Natur in den schon erwähnten Mineralien Polyhalit ($2 CaSO_4 + MgSO_4 + K_2SO_4 + 2 H_2O$) und Kainit ($K_2SO_4 + MgSO_4 + MgCl_2 + 6 H_2O$), sowie im Schönit ($K_2SO_4 + MgSO_4 + 6 H_2O$). Da Kaliumsulfat der Ausgangspunkt für die Gewinnung der künstlichen Pottasche ist, so war es für die Stassfurter Industrie ein wichtiges Problem, das Chlorkalium durch den Kieserit in Kaliumsulfat zu verwandeln.

Gewinnung:

Dazu wird das Chlorkalium und der Kieserit heiss gelöst, wodurch beim Krystallisieren Schönit und Carnallit sich bilden nach der Gleichung $2 MgSO_4 + 3 KCl + 12 H_2O = (K_2SO_4 + MgSO_4 + 6 H_2O) + (KCl + MgCl_2 + 6 H_2O)$. Die heiss gesättigte Lösung des Schönits wird auf Chlorkalium gegossen, wodurch sich Kaliumsulfat und Carnallit bilden nach der Gleichung $(K_2SO_4 + MgSO_4 + 6 H_2O) + 3 KCl = 2 K_2SO_4 + (KCl + MgCl_2 + 6 H_2O)$.

Da jedoch dieses Verfahren umständlich ist, so wird das meiste Kaliumsulfat direkt aus Chlorkalium und Schwefelsäure hergestellt.

Es wird auch gewonnen als Nebenprodukt bei der Reinigung der Pottasche, aus der Mutterlauge des Meerwassers und der Solen u. s. w., sowie bei der Darstellung der rauchenden Salpetersäure aus Kaliumsalpeter und Schwefelsäure in der Glühhitze.

Eigenschaften. Bildet farblose, bitter schmeckende Krystalle. 100 Teile Wasser von 0^0 lösen 8,3 und von 100^0 26 Kaliumsulfat.

Anwendung. Es dient hauptsächlichst zur künstlichen Pottaschenfabrikation, sowie als Düngsalz, wozu besonders das in den Pfannen beim Konzentrieren der Carnallitlösungen sich abscheidende, sogen. Fisch- oder Bühnensalz, das Schönit enthält, verwendet wird. Ferner wird es bei der Bereitung des Alauns und des Glases benützt.

Saures Kaliumsulfat, $KHSO_4$.

Gewinnung. Als Nebenprodukt bei der Bereitung des Scheidewassers aus Kaliumsalpeter und Schwefelsäure.

Eigenschaften. Dasselbe ist sehr leicht löslich, schmilzt

bei 197° und geht bei 600° unter Abgabe von Wasser und dann von Schwefelsäureanhydrid in das normale Kaliumsulfat über. Es wirkt wegen der hohen Temperatur, die einzuhalten möglich ist, oft kräftiger als freie Schwefelsäure. Aus einer Lösung von $KHSO_4$ in überschüssiger Schwefelsäure krystallisiert $K_2S_2O_7$, pyro- oder doppel-schwefelsaures Kalium.

Kaliumkarbonat, kohlensaures Kalium, K_2CO_3.

Geschichtliches. Die erste Kenntnis der Pottasche findet sich bei den Griechen. Aristoteles erwähnt die Gewinnung aus Asche. Die Bereitung aus Weinstein beschreibt Geber.

Die Gewinnung der Pottasche. Die Pottasche, d. i. rohes Kaliumkarbonat, wird gewonnen:

I. Aus der Pflanzenasche. In den lebenden Pflanzen ist das Kalium gebunden an organische Säuren, wie Kleesäure, Weinsäure, Äpfelsäure u. s. w. Beim Einäschern der Pflanzen entsteht daraus K_2CO_3. In der Holzasche sind ungefähr $^2/_3$ unlösliche und $^1/_3$ lösliche Bestandteile vorhanden, unter den letzteren 11—15 Proz. K_2CO_3. Beim Auslaugen der Asche mit Wasser löst sich auch das Kaliumkarbonat auf, und wird durch Eindampfen und Kalcinieren des Rückstandes als Pottasche erhalten.

II. Aus der Rübenmelasse. Dieses Abfallprodukt der Zuckerfabrikation aus den Runkelrüben wird durch Hefe zur Gährung gebracht, wodurch Alkohol sich bildet, welcher durch Abdestillieren gewonnen wird. Das bleibende Phlegma, die Schlempe, wird zur Trockene eingedampft, und die erhaltene Schlempekohle mit Wasser ausgelaugt. Diese Lösung wird eingedampft und der Rückstand kalciniert; wenn nötig, wird diese Operation wiederholt.

III. Aus dem Wollschweiss. Der Wollschweiss der edlen Schafe, wie der Merinoschafe, enthält Fett und Kaliumsalze. Wird das bei der Verarbeitung der Vliese dienende Waschwasser eingedampft, der Rückstand kalciniert, wieder in Wasser gelöst, eingedampft und kalciniert, so erhält man Pottasche.

IV. Aus Kaliumsulfat. Diese künstliche Pottaschenfabrikation ist besonders für Deutschland von grosser Wichtigkeit. Dazu wird das in Stassfurt gewonnene Kaliumsulfat mit Kohle und kohlensaurem Kalk geglüht, geradeso wie die Soda aus Natriumsulfat nach dem Leblancschen Verfahren gewonnen wird. Durch Wasser wird dann die Pottasche vom unlöslichen Rückstand getrennt.

Produziert werden jährlich nach der Methode I 400,000, nach II 250,000, nach III 20,000 und nach IV mindestens 300,000 Ztr. Pottasche, also in Summe etwa 1 Mill. Ztr. Die Pottasche erleidet im wesentlichen die ähnlichen Verwendungen wie die Soda; sie bildet den Ausgangspunkt für die Gewinnung vieler Kaliumverbindungen.

Die Gewinnung des reinen Kaliumkarbonats. Dasselbe wird erhalten:

I. Durch Glühen von gereinigtem Weinstein, Auslaugen der kohligen Masse und Eindampfen der Lösung.

II. Durch Glühen von Weinstein mit Kaliumsalpeter, jedoch weniger rein als nach I.

III. Durch Erwärmen von doppelkohlensaurem Kalium, $2\,KHCO_3 = K_2CO_3 + H_2O + CO_2$.

Eigenschaften. Die Pottasche hat gewöhnlich eine bläuliche Farbe, herrührend von Spuren von Mangan.

Das reine Kaliumkarbonat bildet eine feste, weisse Masse, schmelzbar in der Rotglut, zerfliesslich an der Luft; es reagiert stark alkalisch. 100 Teile Wasser von 0° lösen 83 Teile und von 135° 105 Teile K_2CO_3.

Saures Kaliumkarbonat, $KHCO_3$.

Darstellung. Wird erhalten durch Einleiten von Kohlensäure in konzentrierte Pottaschenlösung, sowie durch Überleiten von Kohlensäure über schwach befeuchtetes Kaliumkarbonat.

Eigenschaften. Bildet luftbeständige Krystalle, die einen milden, wenig alkalischen Geschmack haben. Es entlässt, bei 80° beginnend, und rasch bei 200° die Hälfte der Kohlensäure unter Bildung des neutralen Salzes. 1 Teil $KHCO_3$ löst sich in 3,8 Teilen kalten Wassers auf.

Kaliumnitrat, salpetersaures Kalium, KNO_3.

Geschichtliches. Das Wort nitrum wird zwar schon frühe gebraucht; nach der Beschreibung von Plinius kann es jedoch nicht den Salpeter bedeuten, sondern eine Art von natürlicher Soda. Bei den Arabern wird der Salpeter erwähnt, häufig von Geber als sal petrae. Markus Gräcus (im 8. Jahrhundert?) gebraucht die Bezeichnung sal petrosum und erwähnt eines Salzes aus 1 Teil Schwefel, 2 Kohle und 6 salis petrosi bestehend. Raymund Lull im 13. Jahrhundert gebraucht den Namen sal nitri; seit dem Ende des 16. Jahrhunderts heisst der Salpeter kurzweg nitrum.

Vorkommen. Die in der Natur vorkommenden salpetersauren Salze sind entweder

I. das Produkt einer abgeschlossenen Bildung, wie besonders der Natronsalpeter Südamerikas, oder

II. das Produkt einer noch fortdauernden Thätigkeit, wie der indische Salpeter.

Gewinnung. I. Aus dem Natronsalpeter Südamerikas wird der Kalisalpeter gewonnen als sogen. Konversionssalpeter. Diese Art der Salpetergewinnung beginnt mit dem Krimkriege, von deutschen Fabriken ausgehend. Damals waren die Kalilager Stassfurts noch nicht erschlossen, weshalb vor allem die Pottasche zur Konversion diente. Dazu wurden Pottasche und Chilisalpeter, $Na\,N\,O_3$, im berechneten Verhältnis in siedendem Wasser gelöst und die vereinigten Lösungen anhaltend gekocht, wodurch sich kohlensaures Natron ($Na_2\,C\,O_3 + H_2\,O$) in kleinen Krystallen ausscheidet und der sich bildende Kalisalpeter in der Wärme gelöst bleibt. Die Umsetzung findet statt nach der Gleichung $2\,Na\,N\,O_3 + K_2\,C\,O_3 = Na_2\,C\,O_3 + 2\,K\,N\,O_3$. Nach dem Herausnehmen des kohlensauren Natrons lässt man die Lösung erkalten, wobei der Kalisalpeter auskrystallisiert.

Seitdem das Stassfurter Chlorkalium in den Handel kommt, wird dieses zur Konversion verwendet. Dazu werden gleiche Gewichtsteile Chilisalpeter, d. i. $Na\,N\,O_3$, und Chlorkalium mit Wasser gekocht, bis die Lösung 1,53 sp. G. zeigt. Hiebei scheidet sich Chlornatrium aus, welches herausgenommen wird, und es bildet sich Kalisalpeter nach der Gleichung $Na\,N\,O_3 + K\,Cl = Na\,Cl + K\,N\,O_3$. Beim Erkalten krystallisiert dann der Kalisalpeter aus.

II) Damit sich der Salpeter stets fortbilden kann, müssen fünf Bedingungen an Ort und Stelle erfüllt sein.

a) Die Gegenwart faulender, stickstoffhaltiger Stoffe, welche bei der Fäulnis Ammoniak entwickeln, ist unerlässlich nötig.

b) Der Boden muss locker und porös sein, damit das gebildete Ammoniak durch den Regen in den Boden eingeführt und durch den Sauerstoff der Luft oxydiert werden kann nach der Gleichung $H_3\,N + 4\,O = H_2\,O + H\,N\,O_3$.

c) Im Boden muss eine geeignete Base vorhanden sein, da sich in demselben keine freie Salpetersäure, sondern nur salpetersaures Salz bilden kann. In den heissen Zonen finden sich $K\,N\,O_3$ und $Na\,NO_3$ vorherrschend, in den gemässigten $Ca\,(NO_3)_2$ und $Mg\,(N\,O_3)_2$.

d) Ein warmes Klima von 30—37 ^{0} ist der Salpeterbildung günstig, während bei 0 ^{0}, sowie bei 55 ^{0} alle Salpeterbildung aufhört.

e) Der Boden muss die richtige Feuchtigkeit besitzen und darf weder zu trocken noch zu nass sein. Besonders schädlich sind heftige Gewitterregen, welche den gebildeten Salpeter sofort auslaugen.

Die Salpeterbildung wird durch die Gegenwart besonderer, organisierter Fermente bedingt.

Der beim Zusammentreffen dieser fünf Bedingungen sich stets fortbildende heisst natürlicher Salpeter. Sind diese Bedingungen nicht alle erfüllt, so kann man die fehlenden künstlich ersetzen, und man nennt den so gewonnenen den Plantagen- oder künstlichen Salpeter.

Natürlicher Salpeter wird gewonnen besonders in Ostindien an der Ostseite des Ganges, woselbst sich derselbe in sehr grosser Ausdehnung, aber nur bis zu geringer Tiefe im Erdboden vorfindet und in Krystallen oder Büscheln auswittert. Die stickstoffhaltigen Stoffe liefern hier die wandernden Viehherden und die Abfallstoffe der Bewohner. Die Erdoberfläche wird abgekratzt, ausgelaugt und die Lösung zur Krystallisation gebracht. Indien liefert jährlich gegen 700,000 Ztr. Salpeter. Ebenso wird in Arabien, Ägypten, Persien und Spanien der Salpeter gewonnen; in Ungarn auf geebneten Plätzen, sogen. Kehrplätzen.

Der künstliche oder Plantagensalpeter hat seine frühere grosse Wichtigkeit durch Einführung des Konversionssalpeters verloren. Früher liess man in Faulhaufen stickstoffhaltige organische Stoffe, gemengt mit lockerer Erde, vermodern. Darauf setzte man Bauschutt, Asche und dergleichen zu und formte die Masse in Pyramiden oder Mauern. Die letzteren waren gegen die Windrichtung zu senkrecht, auf der Rückseite dagegen stufenförmig angelegt. Sobald sich an der Windseite genügende Auswitterungen zeigten, wurden die äussersten Schichten abgekratzt, ausgelaugt und die ausgelaugte Erde auf die Rückseite der Mauern gegeben.

Das Material zur Salpetergewinnung ist mithin sowohl bei dem natürlichen als auch bei dem Plantagensalpeter Erde, durchdrungen von salpetersauren Salzen. Diese Erde wird systematisch ausgelaugt, die Lösung mit der nötigen Pottaschenmenge zur Verwandlung aller salpetersauren Salze in Kalisalpeter (z. B. $Ca(NO_3)_2 + K_2CO_3 = CaCO_3 + 2KNO_3$) versetzt und dann konzentriert, bis ein herausgenommener Probetropfen auf einer kalten Unterlage sofort erstarrt. Beim Erkalten krystal-

lisiert der Salpeter aus, welcher durch Umrühren in kleinen Krystallen erhalten werden muss, indem grosse Krystalle im Inneren mit Mutterlauge erfüllt bleiben.

Dieser Rohsalpeter wird ebenso wie der Konversionssalpeter weiter gereinigt durch das Raffinierverfahren. Dasselbe beruht darauf, dass die organischen Verunreinigungen des Rohsalpeters durch Kochen mit Leim oder Blut als ein auf der Oberfläche schwimmender Schaum samt diesen Zusätzen abgeschöpft werden können, und dass die unorganischen Beimengungen, nämlich Na Cl und K Cl, in kaltem Wasser leichter und in siedendem Wasser schwerer löslich sind als der Salpeter, so dass beim Auskrystallisieren dieselben in der Mutterlauge gelöst verbleiben. Beim Auskrystallisieren muss der Salpeter durch beständiges Umrühren als feines Salpetermehl erhalten werden, welches durch Waschen mit gesättigter, reiner Salpeterlösung von der anhaftenden Mutterlauge befreit wird.

Eigenschaften. Das Kaliumnitrat, gewöhnlich Salpeter genannt, bildet wasserfreie Säulen. Es löst sich in Wasser unter starker Temperaturerniedrigung. 100 Teile Wasser von 0^0 lösen 13,3 Teile Salpeter und von 100^0 246. Eine gesättigte Salpeterlösung siedet bei $118—126^0$ und enthält dann 335 Salpeter auf 100 Wasser; bei Gegenwart von Kochsalz erhöht sich die Löslichkeit, so dass bis 400 Salpeter durch 100 Wasser gelöst werden können. Der Salpeter schmilzt ohne Zersetzung bei 340^0 und zeigt dann nach dem Erkalten ein strahlig-krystallinisches Gefüge und ist durchscheinend, während unreiner, Kochsalz haltiger, einen körnigen Bruch zeigt und undurchsichtig, porzellanähnlich erscheint, wodurch ein Gehalt von 1,2 Proz. Verunreinigung noch erkannt werden kann. Beim stärkeren Erhitzen geht er unter Abgabe von Sauerstoff zunächst in $K N O_2$ über, und dann in $K_2 O$.

Anwendungen. Der Salpeter dient zur Darstellung der Salpetersäure, zum Pökeln des Fleisches und vor allem zur Herstellung des

Schiesspulvers.

Geschichtliches. Das Schiesspulver ist hervorgegangen aus längst bekannten Feuerwerksätzen durch Vermehrung des Salpetergehalts derselben. So sollen die Chinesen schon frühzeitig solche Feuerwerksätze verwendet haben, bestehend aus 100 Salpeter, $11^1/_4$ Schwefel und $26^1/_2$ Kohle. Im 8. Jahrhundert erwähnt Markus Gräcus eines Satzes, der aus 1 Teil Schwefel, 2 Kohle und 6 salis petrosi, oder aus 100 Salpeter, $16^2/_3$ Schwefel und $33^1/_3$

Kohle hergestellt ist, während bei Schiesspulver auf 100 Salpeter etwa 13 Schwefel und 20 Kohle treffen. In einer arabischen Handschrift aus dem Anfange des 14. Jahrhunderts findet sich eine Vorschrift für Pulver: 100 Salpeter, 15 Schwefel und 20 Kohle; dasselbe stimmt sonach mit dem jetzigen Schiesspulver überein. Das Schiesspulver ist somit arabischen Ursprungs und keine Erfindung von B. Schwarz in Freiburg, angeblich von 1320. In der Schlacht von Cressy, 1346, wird Pulver bereits im Kriege verwendet.

Das Pulver besteht aus einem Sauerstoff abgebenden Körper, dem Salpeter, und aus zwei brennbaren, dem Schwefel und der Kohle. Die letztere gibt mit dem Sauerstoff Kohlensäure, so dass Kohlensäure und Stickstoff, der aus dem Salpeter frei wird, die Triebgase bilden. Der Schwefel hat die Bestimmung, die Einwirkung bei niederer Temperatur zu ermöglichen; während nämlich Salpeter und Kohle erst bei 400° auf einander einwirken, so entzünden sich Gemenge von Salpeter, Kohle und Schwefel schon bei 250°.

Von den Bestandteilen des Schiesspulvers werden zwei so gut wie chemisch rein verwendet, nämlich der Salpeter als raffiniertes Salpetermehl von mindestens 99 Proz. Gehalt, und der Schwefel als destillierter Stangenschwefel, so dass diese zwei nur durch ihre Quantität von Einfluss auf das Pulver sein können. Der dritte Bestandteil, die Kohle, wird dagegen nie im Zustand von reinem Kohlenstoff verwendet, sondern als ein wechselndes Gemeng von Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, so dass derselbe von Einfluss auf die Art des Pulvers ist nicht nur durch seine Quantität, sondern auch durch seine Qualität.

Zur Bereitung der Pulverkohle können nur weiche, harzfreie Hölzer von sehr gleichmässiger Struktur benützt werden, wie schon bei Kohlenstoff erwähnt wurde, woselbst auch der Unterschied zwischen Rot- und Schwarzkohle besprochen ist.

Pulver mit Schwarzkohle ist schwerer entzündlich und verbrennbar, als solches mit Rotkohle. Letztere dient zum Jagdpulver; am geeignetsten sind die Mittelglieder zwischen Rot- und Schwarzkohle.

Das Jagdpulver enthält am meisten Salpeter, das Sprengpulver am wenigsten.

Da das staubige Mehlpulver beim Transport sich entmischt, indem die schwereren Bestandteile (KNO_3 und S) nach unten und die leichtere Kohle nach oben sich lagern, so wird das Pulver gekörnt. Jedes Pulverkorn ist eine fest zusammenge-

presste Pulvermasse; die Zwischenräume zwischen den einzelnen Körnern lassen aber die nötigen Kanäle, damit sich die Feuergase rasch durch die ganze Pulvermasse verbreiten können.

Das kubische Gewicht des gekörnten Pulvers ist ziemlich nahe an 1, so dass also 1 ccm gekörntes Pulver 1 g wiegt; das sp. G. dagegen ist nahe an 2.

Die verschiedenen Pulversorten werden nach empyrischen Erfahrungen zusammengesetzt. Das deutsche Reichspulver enthält z. B. 74 Salpeter, 10 Schwefel, 16 Kohle.

Die Kraft des Pulvers beruht auf seiner Zersetzung durch Entzünden, wodurch ein Gasvolumen gebildet wird, welches den ursprünglichen Raum des Pulvers um ein sehr vielfaches überschreitet; von ganz besonderem Einfluss ist dabei die Temperatur, die im Abbrennungsmoment auftritt. Bildet z. B. 1 ccm eines gekörnten Pulvers beim Abbrennen ein Gasvolumen, welches sich, auf 0^0 und Normalbarometerstand reduziert, zu 280 ccm berechnet, und war die Temperatur infolge des Abbrennens 2730^0, so ist das im Abbrennungsmoment auftretende Gasvolumen $280\left(1 + \frac{2730}{273}\right) = 280 \times 11 = 3080$ ccm gewesen. Die Pulvergase überschreiten somit den ursprünglichen Raum des Schiesspulvers um mehr als das 3000fache.

Früher glaubte man den chemischen Prozess beim Abbrennen des Schiesspulvers ausdrücken zu können durch die sogen. theoretische Gleichung

$$2\,KNO_3 + S + 3\,C = K_2S + 2\,N + 3\,CO_2.$$

Ein Pulver nach dieser theoretischen Mischung besteht aus 74,8 Proz. Salpeter, 11,8 Schwefel und 13,4 Kohle, und müsste, wenn der Vorgang dieser Gleichung entsprechen würde, 40 Proz. bloss aus K_2S bestehenden Rückstand und 331 ccm Gase bei 0^0 und Normalbarometerstand per 1 g Pulver liefern.

In Wirklichkeit ist aber dieser Prozess weit komplizierter; der Pulverrückstand enthält oft kaum Spuren von K_2S, dagegen, durch Oxydation daraus gebildet, K_2SO_4 und $K_2S_2O_3$, sowie K_2CO_3, so dass auch der Rückstand stets mehr als 40 Proz. vom Gewicht des Pulvers beträgt. So fanden Nobel und Abel (1874) bei englischem Pulver im Durchschnitt 57 Proz. Rückstand und 280 ccm Gase, berechnet auf 0^0 und Normalbarometerstand, per 1 g Pulver.

Die Pulverrückstände enthielten von

K_2S	0	bis	19,1	Proz.
K_2SO_4	8,5	„	24,2	„
$K_2S_2O_3$	5,3	„	32,1	„
K_2CO_3	43,0	„	65,7	„

Die Triebgase bestanden aus

CO_2,	zu 41,8	bis	53,0	Vol.	Proz.
CO,	„ 7,9	„	14,7	„	„
N,	„ 32,2	„	35,6	„	„
H_2S,	„ 2,0	„	4,0	„	„

Diese Versuche widerlegen auch die von Fedorow (1869) aufgestellte Behauptung, dass bei hohem Drucke im Abbrennungsmoment sich ein an K_2S reicherer Rückstand bilde als bei geringerem, indem z. B. bei einem Drucke von 364 Zentner auf den Quadratzoll im Abbrennungsmoment kein Schwefelkalium im Pulverrückstand sich fand, während bei 290 Ztr. Druck 19,1 Proz. K_2S im Rückstand gefunden wurden.

Nobel und Abel gelangen zu dem Schlusse, dass der chemische Prozess beim Abbrennen des Schiesspulvers sich nicht durch einfache Gleichungen ausdrücken lässt, sondern komplizierter verläuft.

Berthelot jedoch glaubte den Vorgang durch folgende fünf Gleichungen ausdrücken zu können:

1) $2 KNO_3 + S + 3 C = K_2S + 3 CO_2 + 2 N$, wobei 1 g Pulver 331 ccm Gase liefert.

2) „ „ „ $= K_2CO_3 + CO + CO_2 + 2 N + S$, wobei 1 g Pulver 249 ccm Gase liefert.

3) „ „ „ $= K_2CO_3 + 1^1/_2 CO_2 + 2 N + S + {}^1/_2 C$, wobei 1 g Pulver 208 ccm Gase liefert.

4) „ „ „ $= K_2SO_4 + 2 CO + 2 N + C$, wobei 1 g Pulver 249 ccm Gase liefert.

5) „ „ „ $= K_2SO_4 + CO_2 + 2 N + 2 C$, wobei 1 g Pulver 165 ccm Gase liefert,

während $K_2S_2O_3$ erst nach der Explosion entstehen soll durch Oxydation von K_2S an der Luft.

Die Produktionsfähigkeit der deutschen Pulverfabriken ist 400,000 Ztr. jährlich; der Pulververbrauch war (1881) gegen 150,000 Ztr.

Kaliumchlorat, chlorsaures Kalium, $KClO_3$.

Gewinnung. I. Durch Einleiten von Chlor in warme Kalilauge, $6 KHO + 6 Cl = KClO_3 + 5 KCl + 3 H_2O$, wobei das schwerer lösliche Kaliumchlorat durch Auskrystallisieren gewonnen werden kann. In diesem Falle gehen jedoch $^5/_6$ der Kalilauge verloren. Es wird deshalb (nach Liebig).

II. in erwärmte, mit Chlorkalium versetzte, Kalkmilch Chlor eingeleitet, $KCl + 3 CaH_2O_2 + 6 Cl = KClO_3 + 3 CaCl_2 + 3 H_2O$, wobei das Kaliumchlorat beim Erkalten auskrystallisiert.

In den Fabriken wird das Chlor in ähnlichen Apparaten wie bei der Chlorkalkfabrikation erzeugt und über Kalkmilch, die durch Rührwerk in heftiger Bewegung erhalten wird, geleitet. Die Lösung wird dann auf 1,18 sp. G. gebracht, mit Stassfurter Chlorkalium versetzt und auf 1,28 sp. G. konzentriert, wobei die erste Krystallisation und dann bei 1,35 sp. G. die zweite stattfindet. Durch Umkrystallisieren werden die Produkte gereinigt. Statt Kalkmilch wird in neuerer Zeit auch Magnesiumhydroxyd verwendet.

Eigenschaften. Das Kaliumchlorat bildet weisse, perlmutterähnliche Blättchen. 100 Teile Wasser von 15° lösen 6 und von 150° 60 Teile desselben. Es dient zur Darstellung von Sauerstoff, wie dort schon erwähnt wurde.

Anwendung. Ausserdem dient es zur Herstellung von Zündhölzchen, der Zündpille, der Feuerwerksätze u. s. w., wie schon bei der Chlorsäure eingehender angeführt wurde. Auch die sogen. muriatischen Pulver werden damit verfertigt, z. B. das von Augendre, aus 50 Kaliumchlorat, 25 Zucker und 25 getrocknetem Blutlaugensalz bestehend; 60 Teile desselben wirken soviel wie 100 Schiesspulver. Die muriatischen Pulver sind aber zu gefährlich in der Handhabung und greifen das Metall stark an.

Kaliumsilikat, kieselsaures Kalium.

Geschichtliches. Porta erwähnte 1567, dass der Bergkrystall mit Weinsteinsalz sich zu klarem Glase schmelzen lässt. Wegen der Zerfliesslichkeit an feuchten Orten nannte es Glauber Kieselfeuchtigkeit. Das Wasserglas beschrieb 1818 Fuchs.

Darstellung. Man schmilzt in Flammenöfen 60 Teile weissen Sand mit 40 Pottasche unter Zusatz von 1 Teil Kohle, und entfernt schliesslich die dunkle Farbe durch 3—4 Proz. Salpeter; die geschmolzene Masse wird durch Dampf aufgelöst. Oder man kocht in Dampfkesseln unter 6—8 Atmosphärendruck geglühten und in Wasser abgeschreckten Feuerstein oder besser Infusorienerde mit Kalilauge.

Anwendung. Wasserglas schützt leicht verbrennbare Gegenstände, wie sie besonders in Theatern verwendet werden, vor der grossen Gefahr des Feuerfangens, indem das in der Hitze schmelzbare Silikat den Luftzutritt hindert und dadurch das Verbrennen erschwert. Eine wichtige Verwendung hat das Wasserglas in der sogen. Stereochromie, um dem Gemälde einen festen Grund zu geben, wobei dasselbe mittelst Spritze als feiner Sprühregen auf die bemalte Fläche aufgetragen wird. Ferner dient Wasserglas zur Herstellung künstlicher Steine, als Kitt für Glas und Porzellan u. s. w.

Natrium, Na = 23,05.

Vorkommen. Natrium kommt in der Natur nur in Verbindungen vor, besonders das Chlornatrium in der Form von Steinsalz, im Meerwasser und in den Salzsolen, ferner im Natron-

salpeter und als kohlensaures Natrium in den Natronseen, sowie gebunden an Kieselsäure.

Geschichtliches. Früher wurden die Natriumverbindungen mit denen des Kaliums verwechselt. Den ersten sicheren Unterschied erkannte 1736 Duhamel im Kochsalz. 1807 erhielt Davy das Metall Natrium aus dem Natriumhydroxyd durch den galvanischen Strom.

Darstellung. Das Metall Natrium wird ähnlich gewonnen wie Kalium. Die Reduktion des kohlensauren Natriums durch Kohle erfolgt leichter als die des kohlensauren Kaliums. Man glüht in demselben Apparat, der bei Kalium schon erwähnt wurde, ein inniges Gemeng von 30 Teilen $Na_2\,C\,O_3$ mit 13 Steinkohle und 5 Kreide. Bei der Gewinnung im grossen dienen schmiedeiserne Röhren als Reduktionsgefässe. Das Natrium wird frei von explosiblen Verbindungen erhalten, und in mit Steinöl gefüllten Vorlagen kondensiert. (1 kg Natrium kostet gegen 10 Mark.)

Eigenschaften. Das Natrium ist ein silberweisses, stark glänzendes Metall von 0,97 sp. G., schmilzt bei 90—95°, siedet bei etwa 900°, einen farblosen Dampf bildend. An der Luft entzündet sich das Natrium schwieriger als Kalium; auf Wasser geworfen entzündet es den Wasserstoff nicht, wenn nicht das Wasser mindestens 40° warm ist, oder das Natrium am Rotieren durch Papier oder dergleichen gehindert wird. Bei Temperaturen von über 300° wird Wasserstoff von Natrium aufgenommen als $Na_4\,H_2$, welches eine silberweisse, metallglänzende Verbindung ist.

Anwendung. Das Natrium findet besonders zur Gewinnung von Aluminium und Magnesium, sowie von Bor, Silicium u. s. w. Anwendung.

Nachweisung. Die Natriumverbindungen färben die Flamme intensiv gelb. Metantimonsaures Kalium fällt aus der konz. Lösung eines Natriumsalzes einen weissen Niederschlag von $Na_2\,H_2\,Sb_2\,O_7$. (s. Spektraltafel.)

Natriumoxyde.

$Na_2\,O$, Natriumoxyd oder Natron, entsteht aus $H_2\,O + 2\,Na = Na_2\,O + 2\,H$ als eine graue Masse, die sich mit Wasser heftig erwärmt.

$Na_2\,O_2$, Natriumdioxyd, bildet sich beim Verbrennen von Natrium in trockener Luft, beim Glühen von $Na_2\,O$ oder von $Na\,H\,O$ bei Gegenwart von Sauerstoff, sowie durch Glühen von $Na\,N\,O_3$.

Es ist weiss, gelblich oder gelbgrün und bildet mit Wasser verschiedene Hydrate, z. B. $Na_2\,O_2\,.\,2\,H_2\,O$.

Natriumhydroxyd, Na H O.

Darstellung. Natriumhydroxyd wird gewonnen, ähnlich wie das Kaliumhydroxyd, aus Sodalösung durch gebrannten Kalk. Das unreine Ätznatron, Sodastein oder Seifenstein genannt, mit gegen 60 Proz. Na H O wird von den Sodafabriken aus der Sodamutterlauge dargestellt.

Eigenschaften. Dasselbe bildet eine weisse, undurchsichtige Masse, leicht löslich in Wasser; die Lösung reagiert stark alkalisch und wird Natronlauge genannt, welche bei einem sp. G. von 1,64 60 Proz. Na H O
„ 1,33 30 „ „
„ 1,17 15 „ „
enthält.

Anwendung. Die Natronlauge dient zur Darstellung der Seife, sowie für ähnliche Zwecke wie die teuere Kalilauge.

Schwefelnatrium.

Die Verbindungen des Natriums mit Schwefel sind völlig analog denen des Kaliums.

Chlornatrium, Na Cl.

Geschichtliches. Das Kochsalz ist seit den ältesten Zeiten bekannt. Davy erklärte es 1810 für Sauerstoff frei und als eine Verbindung eines Elementes, Chlor, mit dem Metall Natrium.

Vorkommen. Findet sich im Meerwasser, welches etwa 2,7% hievon enthält, in den Salzsolen und fest als Steinsalz.

Gewinnung. 1) Aus dem Meerwasser, welches meistens zwischen 2,6 bis 3,1 Proz. Na Cl enthält, wird in den wärmeren Gegenden das Kochsalz gewonnen. Ersteres konzentriert sich durch Verdunsten in den Salzgärten, wobei das Seesalz mit 4—5 Proz. Verunreinigungen auskrystallisiert. Auch durch Frost kann das Meerwasser konzentriert werden.

2) Aus Salzsolen. Die schwächeren Solen werden häufig in den Gradierhäusern konzentriert, indem man die Sole über Dornwände herabtropfen lässt, wobei Wasser verdampft, jedoch auch durch Verstäuben Salzverlust eintritt. Eine 16 prozentige Sole gilt als siedewürdig. Das Versieden geschieht in grossen, flachen Pfannen, wobei zunächst Gips, schwefelsaures Natrium und organische Substanzen teils als Schlamm, teils als Pfannenstein, teils als Schaum sich absetzen.

Je höher die Temperatur in der Pfanne ist, um so fein-

körniger wird das Salz; bei 75° sinkt es rasch zu Boden. Bei niedriger Temperatur bilden sich an der Oberfläche durch Aneinanderlagerung der Krystalle oft trichterförmige, schwimmende Gebilde, und das erhaltene Salz wird dann grobkörnig. Die verbleibende Mutterlauge, welche die leichter löslichen Salze enthält, dient zu Bädern.

3) Aus dem Steinsalz. Durch Einlassen von Wasser wird in den sogen. Sinkwerken eine künstliche, gesättigte Sole hergestellt und wie die natürliche auf Salz verarbeitet.

Eigenschaften. Das Chlornatrium krystallisiert in Würfeln von 2,15 sp. G. Die Löslichkeit in Wasser nimmt durch Erhöhung der Temperatur nur unwesentlich zu; bei 0° lösen 100 Teile Wasser 35,5 und bei 109° 40,3 Teile Na Cl. Mit Schnee gibt Kochsalz eine Kälte bis zu — 21,3°. In Alkohol ist es schwer löslich, schmilzt bei 772° und verdampft in der Weissglut. Beim Erwärmen verknistert das Kochsalz durch Abgabe des mechanisch eingeschlossenen Wassers.

Anwendung. Das Kochsalz dient zur Gewinnung der Soda und des Chlors, zum Konservieren des Fleisches, in der Gerberei und Seifensiederei, und besonders als Speisesalz.

Deutschland produziert jährlich gegen 16 Mill. Zentner Salz, wovon gegen 6½ Mill. als Speisesalz dienen, so dass pro Kopf der Bevölkerung 7,7 kg treffen. Die Salzsteuer und der Zoll ertragen per Jahr 42 Mill. Mark. Das für gewerbliche Zwecke dienende steuerfeie Salz wird denaturiert nach dem Gesetz vom 12. August 1872 mit ½ Proz. Thran und ¼ Proz. Eisenoxyd oder Kienruss; das Viehsalz erhält einen Zusatz von ¼ Proz. Eisenoxyd und ½ Proz. Wermutkraut.

Natriumsulfat, schwefelsaures Natrium, Na_2SO_4.

Geschichtliches. Wird zuerst von Glauber 1658 beschrieben als sal mirabile.

Gewinnung. Wird gewonnen als Nebenprodukt aus Mutterlaugen, bei der Bereitung der Salpetersäure aus Natronsalpeter u. s. w., und gegenwärtig besonders in Stassfurt und Leopoldshall aus den Rückständen, die beim Lösen des rohen Carnallits verbleiben und ⅓ vom Förderungsquantum der Rohsalze (also ⅓ von 20 Mill. Ztr.) betragen. Diese Rückstände bestehen aus 55—60 Proz. Na Cl und 25—30 Proz. $MgSO_4$. Die verwitterten Rückstände werden in Wasser gelöst und diese Lösung der Frostkälte ausgesetzt, wobei die Umsetzung eintritt nach der Gleichung

$$2\,NaCl + MgSO_4 = Na_2SO_4 + MgCl_2.$$

Das erstere Salz scheidet sich als sogen. Glaubersalz aus, oft in einer Frostnacht bis zu 3000 Ztr. 1874 wurden dortselbst 1/4 Mill. Ztr. auf solche Weise gewonnen, während 700,000 Ztr. produziert werden könnten.

Eigenschaften. Als sogen. Glaubersalz enthält es 10 Moleküle Wasser; auffallend sind die Löslichkeitsverhältnisse desselben, indem

100 Teile	Wasser	von	0^0	12	Teile	Glaubersalz	lösen
„	„	„	„ 18^0	48	„	„	„
„	„	„	„ 25^0	100	„	„	„
„	„	„	„ 33^0	322	„	„	„
„	„	„	„ 50^0	263	„	„	„

Eine bei 33^0 gesättigte Glaubersalzlösung gibt bei langsamer Abkühlung eine übersättigte Lösung, aus welcher bei Berührung der Überschuss auskrystallisiert unter Wärmeentwicklung.

Anwendungen. Glaubersalz gibt mit Salzsäure eine Kältemischung, wirkt als Arzneimittel abführend, und dient besonders zur Darstellung der Soda, sowie des Glases.

Saures Natriumsulfat, $NaHSO_4$.

Dasselbe verhält sich völlig ähnlich dem sauren Kaliumsulfat.

Natriumkarbonat, kohlensaures Natrium, Na_2CO_3.

Geschichtliches. Schon im alten Testament wird eine Substanz neter genannt, welche zum Reinigen diente, und welche, wie Salomo erwähnt, mit Essig aufbraust. Die griechischen Schriftsteller bezeichnen diese Substanz mit νίτρον, die lateinischen mit nitrum. Plinius beschreibt das nitrum und die Verstärkung desselben durch Kalk. Dasselbe war nichts anderes als natürliche Soda. Die Araber brachten die Benützung der Sodapflanzen nach Spanien. In Folge der gehinderten Einfuhr von Soda aus Spanien dekretierte 1794 der Wohlfahrtsausschuss zu Paris, dass ihm die genauesten Angaben über die Sodafabriken mitzuteilen seien. Leblanc (mit Dizé und Shée) überliess nun sein Verfahren der allgemeinen Benützung, nach welchem Na_2SO_4 durch Glühen mit kohlensaurem Kalk und Kohle in Soda verwandelt wird. Leblanc verstarb 1806 im Armenhaus.

Das Ammoniakverfahren zur Sodagewinnung aus Kochsalz wurde zwar schon 1838 den Engländern Dyar und Hemming patentiert, erhielt jedoch erst 1867 Bedeutung, als die belgische Firma Solvay & Komp. auf der Pariser Ausstellung darnach produzierte Soda vorführte.

Die Gewinnung der Soda. Die Soda, d. i. rohes Natriumkarbonat, wird gewonnen

I. als natürliche Soda a) aus den Natronseen,

b) aus der Asche der Strandpflanzen,

II. als künstliche Soda a) nach dem indirekten Leblancschen Verfahren, auch der Sulfatbetrieb genannt,

b) nach dem direkten oder Ammoniakverfahren, als sogen. Ammoniaksoda.

ad I a. Natürliche Soda aus Natronseen. In Unterägypten in der Nähe von Memphis finden sich neun Natronseen, welche im Sommer teilweise ganz austrocknen und eine salzige Masse zurücklassen. Stellenweise sollen bis 27 Fuss starke Ablagerungen sich im Laufe der Jahrhunderte gebildet haben. Ähnlich wird Soda in Armenien gewonnen; ein solcher See dortselbst enthielt gegen 24 Proz. Na_2CO_3. In Indien bildet sich im Loonar-See ein 67-prozentiges Salz. Als Auswitterung an der Erdoberfläche findet sich sogen. Trona besonders in Ägypten; dieselbe ist $Na_2CO_3 + 2 NaHCO_3 + 2 H_2O$. In Mexiko heisst diese Auswitterung Urao.

ad I b. Natürliche Soda aus Strandpflanzen. An der Küste von Schottland und Irland, am Mittelmeer, an der spanischen und afrikanischen Küste werden die Salzpflanzen (Atriplex, Salsola, Salicornia u. s. w.) eigens angebaut. Die Asche der besten dieser Pflanzen enthält 30—46 Proz. Na_2CO_3. Der in Wasser lösliche Teil dieser Asche liefert die Kelp- oder Varec-Soda.

ad II a. Künstliche Soda nach dem indirekten Leblancschen Verfahren. Dieser indirekte Prozess zerfällt in 2 Teile.

1. Verwandlung von $NaCl$ durch H_2SO_4 in Sulfat.
2. Verwandlung von Na_2SO_4 durch Glühen mit kohlensaurem Kalk und Kohle in Soda.

1) Die Verwandlung von $NaCl$ in Na_2SO_4.

Das Kochsalz wird dazu durch die Kammersäure oder durch die in den Bleipfannen konzentrierte Schwefelsäure von 58—60° B. zerlegt. Die Zersetzung verläuft in zwei Stadien, in dem ersten wird nur die Hälfte des Kochsalzes zerlegt, in dem zweiten die andere durch höhere Temperatur, wie folgende zwei Gleichungen andeuten:

$$2 NaCl + H_2SO_4 = HCl + NaHSO_4 + NaCl.$$
$$NaHSO_4 + NaCl = HCl + Na_2SO_4.$$

In der Praxis erhält man im ersten Stadium 70 Proz. der freiwerdenden Salzsäure und im zweiten 30. Die im ersten Stadium gewonnene Salzsäure ist sehr rein, die im zweiten stark verunreinigt mit SO_3, welches aus dem $NaHSO_4$ frei wird. Die Sulfatöfen enthalten deshalb immer sowohl den zur Zersetzung im ersten Stadium dienenden, als auch den zur Vollendung im zweiten Stadium unter Einwirkung der Hitze verwendeten Kalcinierraum.

Ein solcher Sulfatofen geht 1/2 bis 1 Jahr im Betrieb; die Beschickung beträgt 5—14 Ztr. Kochsalz, wobei 5—10, in England selbst 16—24 Beschickungen per Tag vollendet werden.

Die Gewinnung der freiwerdenden Salzsäure ist schon bei HCl beschrieben worden.

2) Die Verwandlung von Na_2SO_4 in Na_2CO_3.

Nach der Leblancschen Vorschrift sind auf 100 Teile Sulfat 100 Kalksteine und 55 Holzkohle zu nehmen. In der Praxis nimmt man jetzt auf 100 Sulfat meistens zwischen 90 und 120 Kalksteine und mindestens 30 bis selbst über 180 Kohle, da im letzteren Falle dieser Überschuss von Kohle den Kohlenbedarf der Heizung verringert. Der Kalkstein muss frei sein von kieseligen und thonigen Beimengungen; er wird entweder als Kreide, Tuff oder als zerkleinerter fester Kalkstein verwendet. Als Kohle nimmt man jetzt meistens Stein- oder Braunkohle. Das Schmelzen wird im liegenden Flammenofen (Fig. 29) vorgenommen; derselbe enthält zwei Sohlen A und B, wovon B zum Vorwärmen der Mischung dient, welche, sobald in A die Beschickung fertig und ausgezogen ist, nach der heisseren Sohle A kommt, während B frisch beschickt wird.

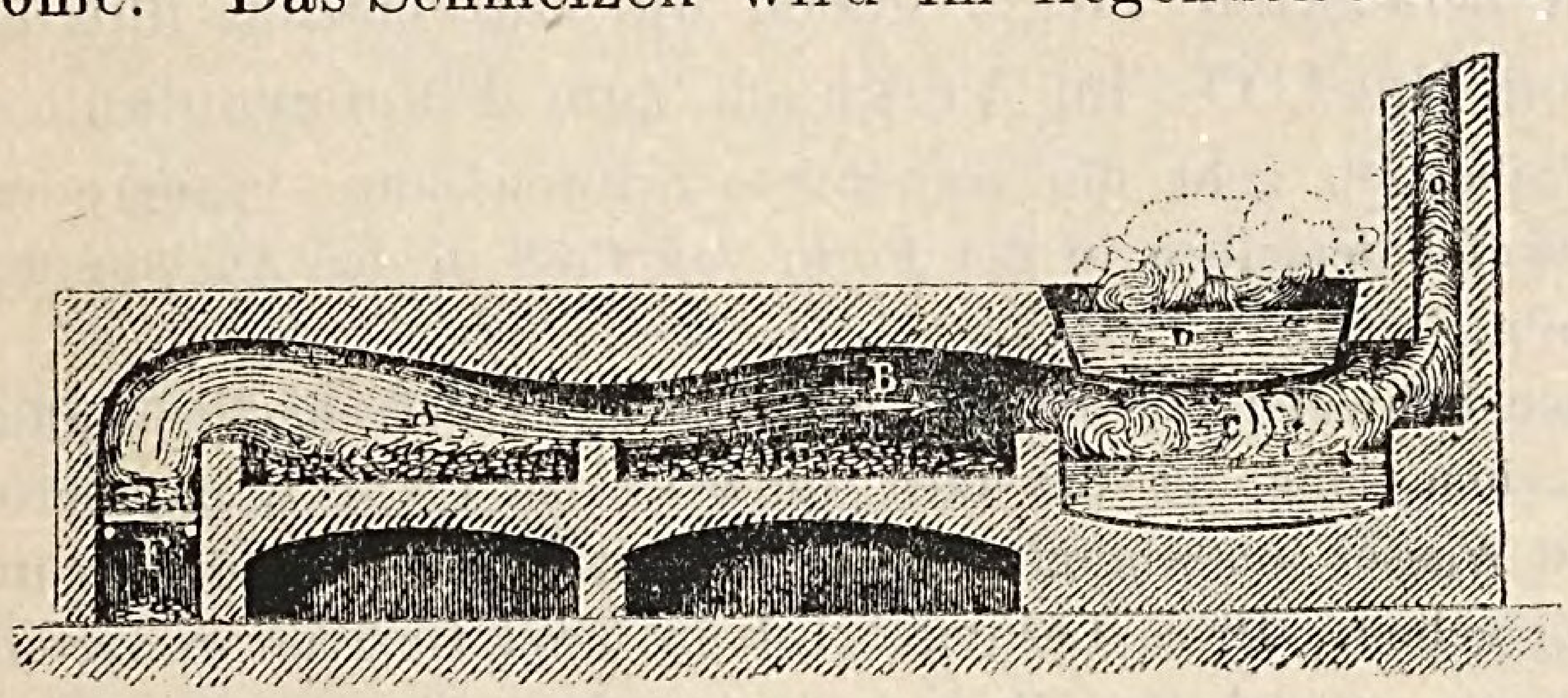


Fig. 29.

Die Grösse jeder Sohle beträgt etwa 10 Quadratmeter; die Temperatur des Schmelzraumes muss helle Rotglut sein, nämlich Schmelzpunkt des Silbers. Die Beschickung des Ofens beträgt in Deutschland 18—30 Ztr., in England 6—8; die vorgewärmte Masse ist in 3/4 bis 1 1/2 Stunden fertig, so dass im Tage 16—24 Beschickungen gemacht werden. Aus 100 Sulfat erhält man 153—168 Rohsoda. Die Rohsoda enthält, wenn nicht grössere Mengen von $NaHO$ vorhanden sind, gegen 35 bis 45 Proz. Na_2CO_3, 30 Proz. CaS und 10 Proz. CaO. Eine gut geschmolzene Rohsoda muss porös sein; dieselbe wird mit Wasser von 35—40° ausgelaugt, die erhaltene Lauge zeigt 24—30° B. und enthält ausser Na_2CO_3 bedeutende Mengen von $NaHO$.

Früher verdampfte man die Rohlauge zur Trockene und kalcinierte den Rückstand in Flammenöfen; jetzt siedet man so ein, dass sich beim Sieden $Na_2CO_3 . H_2O$ ausscheidet. Nach 10 Stunden ist die Lauge unter beständigem Herausschöpfen des gewonnenen Salzes auf die Hälfte ihres Volumens gekommen, worauf wieder neue Lauge zugegeben wird. (In Fig. 29 dient D als Kessel und C zur weiteren Konzentration.) Nach 1 bis 3 Wochen wird die

besonders $NaHO$ enthaltende Mutterlauge abgelassen und das gewonnene Salz $Na_2CO_3 . H_2O$ kommt in den Kalcinierofen.

Die Mutterlauge lässt man erkalten, damit die fremden Salze auskrystallisieren, und dampft sie dann unter Zusatz von etwas Natronsalpeter bis zum rotglühenden Fluss ein. Die erhaltene Masse besteht zu etwa 50 Proz. aus Ätznatron.

Beim Sulfatprozess gehen 14 bis 20 Proz. verloren.

Beim Schmelzen des Sulfats mit Kohle und kohlensaurem Kalk folgen drei Reaktionen auf einander.

1) Reduktion. a) $Na_2SO_4 + 2C = Na_2S + 2CO_2$.
b) $CaCO_3 + C = CaO + 2CO$.

2) Umsetzung der Reduktionsprodukte. $Na_2S + CaO = Na_2O + CaS$.

3) Aufnahme von CO_2 durch Na_2O; denn $Na_2O + CO_2 = Na_2CO_3$.

Die Kohlensäure der Soda stammt zum Teil von den Feuergasen, denn im bedeckten Tiegel geben die Materialien nur den vierten Teil von Na_2CO_3 im Vergleich zum Flammenofen.

Bei dem Sulfatbetrieb geht die verwendete Schwefelsäure insofern verloren, als der Schwefel derselben in der Form von CaS in den Auslaugrückständen zurückbleibt.

Um nun diesen Schwefel wieder zu gewinnen, werden (nach Schaffner 1869) die acht Wochen lang an der Luft teilweise zu CaS_2O_3 oxydierten Sodarückstände mit Wasser ausgelaugt, wodurch Mehrfachschwefelcalcium und CaS_2O_3 in Lösung gehen. Diese Lösung wird in zwei Gefässe so verteilt, dass die in dem einen entwickelten Gase in das andere übergeleitet werden können. Der Inhalt des ersten Gefässes wird mit Salzsäure versetzt und das sich entwickelnde Gasgemeng von H_2S und SO_2 in das zweite geleitet. Das erste wird entleert, mit frischer Lauge beschickt, und der Inhalt des zweiten mit HCl zersetzt, wobei unter Ausscheidung von S blos SO_2 in das andere Gefäss tritt u. s. w. Nur am Anfang entwickelt sich H_2S, dann wird durch SO_2 alles Mehrfachschwefelcalcium in CaS_2O_3 verwandelt unter Ausscheidung von Schwefel. Diesen Vorgang drücken somit folgende Gleichungen aus:

$$CaS_2O_3 + 2HCl = CaCl_2 + SO_2 + S + H_2O.$$
$$2CaS_2 + 3SO_2 = 2CaS_2O_3 + 3S.$$

Der ausgeschiedene Schwefel wird im Dampfkessel durch Dampf unter $1^3/_4$ Atm. Druck geschmolzen und in Formen gegossen.

Nach dem Verfahren von Schaffner-Helbig werden die Sodarückstände in grossen, eisernen, geschlossenen Behältern in der Wärme durch Chlormagnesiumlösung zersetzt $CaS + MgCl_2 + 2H_2O = CaCl_2 + MgH_2O_2 + H_2S$.

Der H_2S wird durch SO_2, erhalten durch Verbrennen von H_2S oder durch Rösten von Schwefelkiesen, in Schwefel übergeführt $2H_2S + SO_2 = 3S + 2H_2O$. Um die Bildung von Pentathionsäure dabei zu verhindern, wird eine Lösung von Chlorcalcium oder Chlormagnesium verwendet, in welcher H_2S und SO_2 sich nach angeführter Gleichung zersetzen. Der H_2S wird mit SO_2 und einer Lösung von $CaCl_2$ oder $MgCl_2$ in Bottichen oder

Türmen zusammengebracht, in den letzteren tritt H_2S unten und SO_2 etwas höher ein. Das erhaltene $CaCl_2$ und MgH_2O_2 wird zu $MgCl_2$ regeneriert durch Behandeln mit CO_2, von den Feuergasen stammend, unter Druck von $1^1/_2$ Atm. nach der Gleichung $CaCl_2 + MgH_2O_2 + CO_2 = MgCl_2 + CaCO_3 + H_2O$.

ad II. b. Künstliche Soda nach dem direkten Ammoniakverfahren. Diese Methode beruht darauf, dass aus einer ammoniakhaltigen, gesättigten Kochsalzlösung Kohlensäure $NaHCO_3$, saures Natriumkarbonat, als Niederschlag fällt unter Bildung von Salmiak. Der Niederschlag gibt beim Erwärmen Na_2CO_3 und die zur weiteren Fabrikation dienende Hälfte der nötigen Kohlensäure. Die salmiakhaltige Lösung wird mit Kalk oder Magnesia destilliert, so dass wieder das Ammoniak gewonnen wird. Die nötige Kohlensäure wird Kalköfen oder der abgekühlten Feuerluft entnommen. Diesen ganzen Vorgang drücken folgende drei Gleichungen aus:

$$NaCl + H_3N + H_2O + CO_2 = NaHCO_3 + NH_4Cl.$$
$$2\,NaHCO_3 = Na_2CO_3 + H_2O + CO_2.$$
$$2\,NH_4Cl + CaH_2O_2 = 2\,H_3N + CaCl_2 + 2\,H_2O.$$

Solvay lässt die mit Ammoniak gesättigte Salzlösung in vertikalen Cylindern von 12—18 Meter Höhe hinabfliessen, während Kohlensäure am Boden des Gefässes unter einem Druck von $1^1/_2$—2 Atm. eintritt. Das hierin sich ausscheidende feuchte Bikarbonat wird gewöhnlich unter Zusatz von kalcinierter Soda, um das Zerfliessen zu verhindern, in geschlossenen Kalcinierapparaten zersetzt und die frei werdende reine Kohlensäure in den Fällungsapparat zur Ammoniak-Salzlösung geleitet. Die nach der Ausfällung verbleibende salmiakhaltige Lauge wird unter Zusatz von Kalk oder Magnesia destilliert und das erhaltene Ammoniak der Salzlösung wieder zugeführt. (Eine solche Einrichtung für die tägliche Produktion von 200 Ztr. kostet 172,000 Mark.)

Seit neuerer Zeit bringt man die gesättigte Kochsalzlösung in eine Batterie von horizontalen, dünnwandigen Röhren c (Fig. 30), um eine schnelle Abkühlung zu ermöglichen. Dieselben haben eine hohle, mit Rührflügeln versehene, durchlöcherte Axe a zum Einführen der Gase in die Flüssigkeit. Man leitet nun durch eine solche Batterie Ammoniak, bis der Gehalt der Salzlösung 10 Proz. H_3N im Durchschnitt beträgt; der erste Cylinder ist damit gesättigt, die letzteren weniger. Hierauf leitet man Kohlensäure aus dem Kalkofen durch diese Batterie, bis der Punkt der einfachen Karbonisation etwas überschritten ist. Der gesamte Inhalt wird darauf aus allen Cylindern nach b abgelassen, und gelangt nun in eine Reihe von Bat-

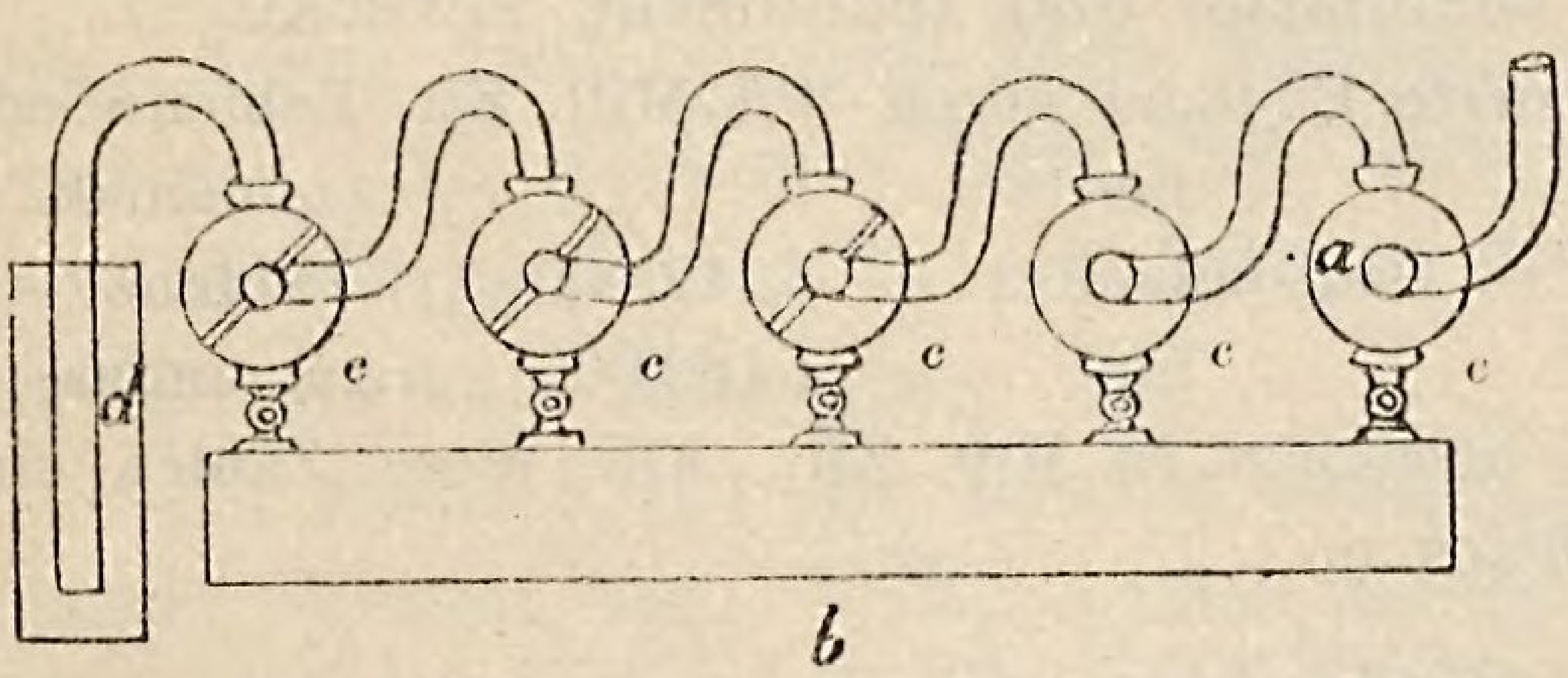


Fig. 30.

terien aus je 2 übereinanderstehenden Cylindern und wird darin mit der aus dem Bikarbonat stammenden, reinen Kohlensäure gesättigt, wodurch sich nun $NaHCO_3$ ausscheidet. Eine solche Batterie liefert gegen 600 Ztr. per Tag.

Die Gewinnung des reinen Natriumkarbonats. Dasselbe kann durch Umkrystallisieren der Soda erhalten werden, oder sicherer durch Erhitzen des reinen sauren Natriumkarbonats.

Eigenschaften. Das wasserfreie Na_2CO_3 ist ein weisser, bei 800° schmelzender Körper. Die Löslichkeit in Wasser nimmt zu von 0° bis 34° und bleibt zwischen 34 und 70° ziemlich gleich.

100 Teile Wasser	von	0°	lösen	7	Teile Na_2CO_3.
100 „ „	„	34—79°	„	46,2	„ „ „
100 „ „	„	104°	„	45,5	„ „ „

Die Lösung reagiert stark alkalisch.

Beim Erkalten einer nicht zu konzentrierten Lösung krystallisiert das Salz $Na_2CO_3 + 10 H_2O$, 62,8 Proz. Wasser enthaltend, aus. Dieselbe Zusammensetzung hat auch die gewöhnliche krystallisierte Soda des Handels. Diese letztere bildet wasserhelle, monokline Krystalle, die bei 34° schmelzen und ihren Wassergehalt teilweise abgeben. An der Luft verwittern dieselben. Aus gesättigter Sodalösung scheidet sich beim Einkochen das Salz $Na_2CO_3 . H_2O$ aus, wie schon beim Eindampfen der Leblancschen Soda erwähnt wurde; aus diesem Salze wird in der Hitze das Wasser ausgetrieben, und es hinterbleibt die kalcinierte Soda.

Anwendung. Die Soda dient zur Seifen- und Glasfabrikation, ihrer alkalischen Wirkung halber zum Waschen, ferner für zahlreiche andere chemische und technische Zwecke.

Im Jahre 1883 produzierte England gegen	$9^1/_2$	Mill. Ztr.	Leblanc-Soda,	
und „	1	„ „	Ammoniak- „	
„ „ „ „ Deutschland „	1,112,000	„	Leblanc- „	
und „	1,180,000	„	Ammoniak- „	

Die Gesamtproduktion übersteigt 15 Mill. Ztr. Alle diese Zahlen sind auf wasserfreies Na_2CO_3 bezogen.

Alkalimetrie.

Da Soda und Pottasche im Handel von verschiedenem Gehalt an Na_2CO_3 resp. K_2CO_3 vorkommen, so ist es von Wichtigkeit, diesen Gehalt zu bestimmen. Dazu dient das alkalimetrische Verfahren, welches darauf beruht, zu prüfen, wie viel Schwefelsäure zur Bildung eines neutralen Salzes nötig ist.

Dazu wird eine Schwefelsäure so verdünnt, dass 100 ccm derselben genau 5,3 g chemisch reines Na_2CO_3 (d. i $^1/_{20}$ Molekül) und somit auch 6,9 g chemisch reines K_2CO_3 neutralisieren, wozu die Lösung des Alkalis gekocht und mit etwas Lackmus versetzt wird. Sobald die Neutralisation erfolgt ist, geht durch den ersten Tropfen überschüssiger Schwefelsäure die blaue Lackmusfarbe in die rote über; das Kochen ist zur Austreibung der Kohlensäure nötig.

Verwendet man nun stets je 5,3 g Soda oder je 6,9 g Pottasche zur Probe, so werden bei chemisch reiner Ware 100 ccm Schwefelsäure von erwähnter Beschaffenheit zur Neutralisation nötig sein, bei z. B. 80 prozentiger nur 80, bei 50 prozentiger nur 50 ccm Schwefelsäure. Es zeigt also der Verbrauch von x ccm Schwefelsäure zur Neutralisation eine x-prozentige Soda oder Pottasche an.

Saures Natriumkarbonat, $NaHCO_3$.

Darstellung. Dieses zuerst von V. Rose 1801 entdeckte Salz wird jetzt im grossen gewonnen bei dem direkten Ammoniakverfahren der Sodagewinnung. Rein wird es dargestellt durch Einleiten von Kohlensäure in eine kalte Lösung von 1 Teil Na_2CO_3 in 2 Teilen Wasser, wodurch es sich, als schwer löslich, krystallinisch ausscheidet. Auch durch Einwirkung von Kohlensäure auf ein Gemeng von krystallisierter und kalcinierter Soda entsteht $NaHCO_3$.

Eigenschaften. Es bildet monokline Tafeln, die schwach alkalisch schmecken und sehr schwach basisch reagieren. 100 Teile Wasser lösen bei 0° 8,8 und bei 70° 14,6 Teile $NaHCO_3$; die Lösung zersetzt sich beim Kochen unter Abgabe von Kohlensäure. In trockener Luft hält sich $NaHCO_3$ unverändert; beim Erwärmen gibt es von 70° an Kohlensäure ab und geht in das normale Salz über.

Anwendung. Es dient besonders zur Darstellung kohlensaurer Wasser und bildet einen Bestandteil der Brausepulver. Mit Säuren versetzt, liefern 4 g desselben 1 Liter CO_2.

Natriumnitrat, salpetersaures Natrium, $NaNO_3$.

Geschichtliches. Den würfligen Salpeter, aus Kochsalz und Salpetersäure erhalten, unterscheidet schon 1683 Bohn vom gewöhnlichen. 1825 wurden die Salpeterlager Südamerikas in Angriff genommen, und da derselbe zunächst nach Chili geführt wurde, so erhielt er den Namen: Chilisalpeter.

Vorkommen. In Südamerika erstrecken sich die Salpeterlager in einer Gesamtlänge von 2400 engl. Meilen längs der Küste von Peru und Bolivia, in Chili bis zum 24 Breitegrad. Für die Salpetergewinnung kommt besonders die Wüste von Atakama und Tarapaca in Betracht. Dieses Hochland ist begrenzt gegen Osten durch die Anden, gegen Westen durch die Küstengebirge.

Der Hauptort ist La Noria und liegt 30 engl. Meilen von der Küste, nämlich von dem Hafen Iquique, und 3054 Fuss über dem Meeresspiegel. Dortselbst sind die ältesten Salpeterfelder mit einem Reichtume, der über 1000 Mill. Ztr. $NaNO_3$ geschätzt wird. Auch nördlich und südlich von La Noria sind jetzt Salpetersiedereien vorhanden.

Die Lager der salpeterführenden Salzmassen besitzen eine Dicke von $^1/_3$ bis selten zu 3 Meter, manchmal zu Tage tretend, meistens unter Erdschichten liegend auf einem Untergrund von Kochsalz.

Gewinnung. Mit Pulver wird das Erdreich gesprengt, und mit der Hand werden die Erd- und Salzteile gesondert. Die letzteren sind teils graubraun und 20—25 prozentig, teils weiss und dann 65—78 prozentig. Durch warmes Wasser wird der Salpeter vom Gestein getrennt.

Die ältesten Siedereien hatten durch freies Feuer geheizte Kessel; darauf wurden grosse, bis 8 Meter lange Kessel, durch Dampf heizbar, eingeführt, oder auch geschlossene Kessel mit einem Druck bis zu 20 Atm. benützt. Jetzt sind die sogen. Kondensatoren im Gebrauch, bestehend aus 11 Meter langen und fast 2 Meter hohen und breiten Kesseln, in welchen das Wasser mit durch Dampf erhitzten Röhrensystemen erwärmt wird, aus welchen destilliertes Wasser ausfliesst, das zur Speisung des Dampfkessels dient. In diese Kondensatoren wird das Rohmaterial in durchlöcherten Wagen auf Schienengeleisen eingeführt.

Aus der erhaltenen warmen Lösung krystallisiert beim Erkalten der Natronsalpeter aus.

Eigenschaften. Der Natronsalpeter des Handels bildet eine gelblich gefärbte, feuchte Masse in der Form verschobener Würfel. Derselbe schmilzt bei 313°; er krystallisiert weniger gut wie der Kalisalpeter. 100 Teile Wasser von 0° lösen 66 und von 100° 200 $NaNO_3$. Mit Schwefel und Kohle setzt er sich in der Hitze weit träger um, als der Kalisalpeter und liefert deshalb bloss ein weniger wirksames und langsamer abbrennendes Sprengpulver.

Anwendung. $NaNO_3$ dient zur Fabrikation der Salpetersäure, zur Gewinnung des Konversionssalpeters, als Oxydations-

mittel in der Hitze, zur Glasbereitung, als Düngmittel u. s. w. Sein Verbrauch ist ein sehr bedeutender.

Ausgeführt wurden aus Südamerika	1830	18,000 Ztr.
	1850	$^{1}/_{2}$ Mill. „
	1860	$1^{3}/_{4}$ „ „
	1868	$3^{3}/_{4}$ „ „
	1877	$4^{1}/_{2}$ „ „
	1883	$10^{1}/_{2}$ „ „

Nach Deutschland sind 1883/84 4 Mill. Ztr. Natronsalpeter eingeführt worden.

Natriumphosphat, phosphorsaures Natrium.

Die dreibasische Phosphorsäure bildet ein normales und zwei saure Salze.

Das gewöhnliche käufliche Salz ist $Na_2 H P O_4 + 12 H_2 O$; es wird dargestellt durch Neutralisation von Phosphorsäure durch überschüssige Soda und Auskrystallisieren, sowie aus einer Lösung von Knochenasche in Schwefelsäure durch Soda, wobei $Ca C O_3$ niederfällt. Es krystallisiert in Säulen, ist leicht löslich in Wasser und reagiert alkalisch; beim Erhitzen geht es über in $Na_4 P_2 O_7$.

Das normale Salz ist $Na_3 P O_4 + 12 H_2 O$ und wird erhalten durch Zusatz von Natriumhydroxyd zum gewöhnlichen und Eindampfen.

Das saure Salz $Na H_2 P O_4 + H_2 O$ wird erhalten durch Versetzen des gewöhnlichen mit überschüssiger Phosphorsäure; es krystallisiert, reagiert sauer und gibt beim Glühen $Na P O_3$.

Natriumborat, Borax, $Na_2 B_4 O_7 + 10 H_2 O$.

Vorkommen und Gewinnung. Wie schon bei Borsäure erwähnt, kommt der Tinkal von Asien aus seit den ältesten Zeiten in den Handel und wurde bis Ende des 18. Jahrhunderts in Venedig gereinigt, und hiess dann venetianischer oder raffinierter Borax.

Jetzt wird der Borax gewonnen durch Neutralisation der toscanischen Borsäure durch Soda und zweimaliges Umkrystallisieren.

Eigenschaften. Der Borax krystallisiert in grossen Prismen; 100 Teile Wasser von 0^{0} lösen 2,8 und von 100^{0} 201 Teile desselben. Beim Erhitzen bläht er sich auf und bildet dann eine weisse, lockere Masse; er schmilzt bei stärkerer Hitze als

farbloses Glas, welches viele Erzmetalloxyde mit charakteristischer Färbung auflöst.

Anwendung. Der Borax dient zum Löten, indem er in der Hitze das auf dem Metall befindliche Oxyd auflöst und einen Überzug bildet, der das Metall vor Oxydation schützt. Er dient ferner zur Herstellung von Glasflüssen und Glasuren, sowie in der analytischen Chemie, indem der geschmolzene Borax (Boraxperle) durch Kobalt blau, durch Mangan violett, durch Chrom grün u. s. w. gefärbt wird, wodurch die geringsten Spuren dieser Metalle nachweisbar sind.

Natriumsilikat, kieselsaures Natrium.

Darstellung. Ähnlich wie bei Kaliumsilikat. Man schmilzt 45 Kieselerde mit 23 Na_2CO_3 und 3 Kohle; oder durch Kochen von Natronlauge mit Kieselerde unter Druck.

Anwendung. Es dient zu denselben Zwecken wie Kaliwasserglas und besonders in der Seifenfabrikation zur Gewinnung der Wasserglasseife. Als Doppelverbindung mit anderen Silikaten dient es zur Fabrikation des

Glases.

Geschichtliches. Die Erfindung des Glases wird den Ägyptern zugeschrieben. Aus dem 17. Jahrhundert v. Chr. stammt eine blau und weisse, gläserne Urne; Sesostris liess 1643 v. Chr. eine Bildsäule aus smaragdgrünem Glase giessen. Hauptsitze der Glasindustrie waren Alexandrien und die phönizischen Städte Sidon und Tyrus, unter Konstantin I. Byzanz. In den früheren Zeiten war das Glas nur ein Gegenstand des Luxus. Nach dem Verfall von Byzanz wird Venedig der Hauptsitz; darauf kommt die deutsche, böhmische, französische und englische Glasindustrie.

Fabrikation und Eigenschaften. Das Glas ist ein durch Zusammenschmelzen erhaltenes, amorphes Gemeng von Doppelsilikaten; es besteht hauptsächlich aus kieselsaurem Kalium oder Natrium und kieselsaurem Calcium oder Blei.

Während die schmelzbaren Alkalisilikate von Wasser gelöst und durch Säuren zersetzt werden, und die Silikate von Calcium und Blei durch Säuren zerlegbar sind, so ist das aus Alkali- und Kalksilikat bestehende Glas ziemlich widerstandsfähig gegen Wasser und Säuren. Wasser löst allerdings beim Kochen aus manchen Glassorten nicht unbedeutende Mengen auf, besonders aus feingepulvertem Glase.

Das Natronglas (Natrium- Calciumsilikat) zeigt eine bläulich grüne Farbe und ist leichter schmelzbar als das farblose

Kaliglas (Kalium- Calciumsilikat). Letzteres dient seiner schweren Schmelzbarkeit halber zu Verbrennungsröhren, Retorten u. s. w.

Das Bleiglas (Kalium oder Natrium- Bleisilikat) hat Glanz, düstere Farbe und hohes sp. G.; es ist leicht schmelzbar und wird von Säuren leichter angegriffen.

Von den bleifreien Gläsern dient das schönste als Spiegelglas und weisses Hohlglas zu Spiegeln, weissen Flaschen, Glasröhren u. s. w. Dasselbe ist teils Kali-Kalkglas, teils Natron-Kalkglas, wie das zu optischen Zwecken dienende Krownglas. Die Mittelsorten geben das Fensterglas und das halbweisse Glas; dasselbe ist Natron-Kalkglas noch Thonerde und Eisenoxyd enthaltend. Das ordinärste ist das gewöhnliche Flaschenglas, welches durch noch mehr Eisen und Thonerde verunreinigt ist.

Von den Bleigläsern dient das Krystallglas zu geschliffenen Gegenständen; es ist Kali-Bleiglas mit durchschnittlich 34,4 Proz. Bleioxyd. Das Flintglas enthält durchschnittlich 43 Proz. Bleioxyd und dient zu optischen Zwecken. Der Strass mit durchschnittlich 53 Proz. Bleioxyd wird zur Nachahmung von Edelsteinen verwendet.

Die Kieselsäure beträgt im Glase 50—75 Proz., und wird als Quarzsand, weisser und gelber Sand angewendet.

Als Alkalien dienen Soda und Pottasche, oder auch für ordinäres Glas schwefelsaures Natron mit Kohle. Der Gehalt an Kali oder Natron liegt meistens zwischen 6—20 Proz.

Der Kalkgehalt beträgt 8—20 Proz. und wird durch kohlensauren Kalk gegeben.

Zu den Bleigläsern dient Bleiglätte oder auch Mennig. Das Glas wird bei voller Weissglut dargestellt in Häfen, von welchen 6—10 in einen Glasofen eingesetzt werden. Die Häfen bestehen aus feuerfestem Thon, mit Chamotte versetzt, und fassen in Deutschland 2—4, in Frankreich 6—8 und in England bis zu 30, ja selbst bis zu 50 Zentner. Die Glasöfen sind stehende Flammenöfen und werden geheizt mit Holz, Steinkohlen und in neuerer Zeit mit Generatorengasen. Fig. 31 stellt einen runden Glasofen mit Steinkohlen-

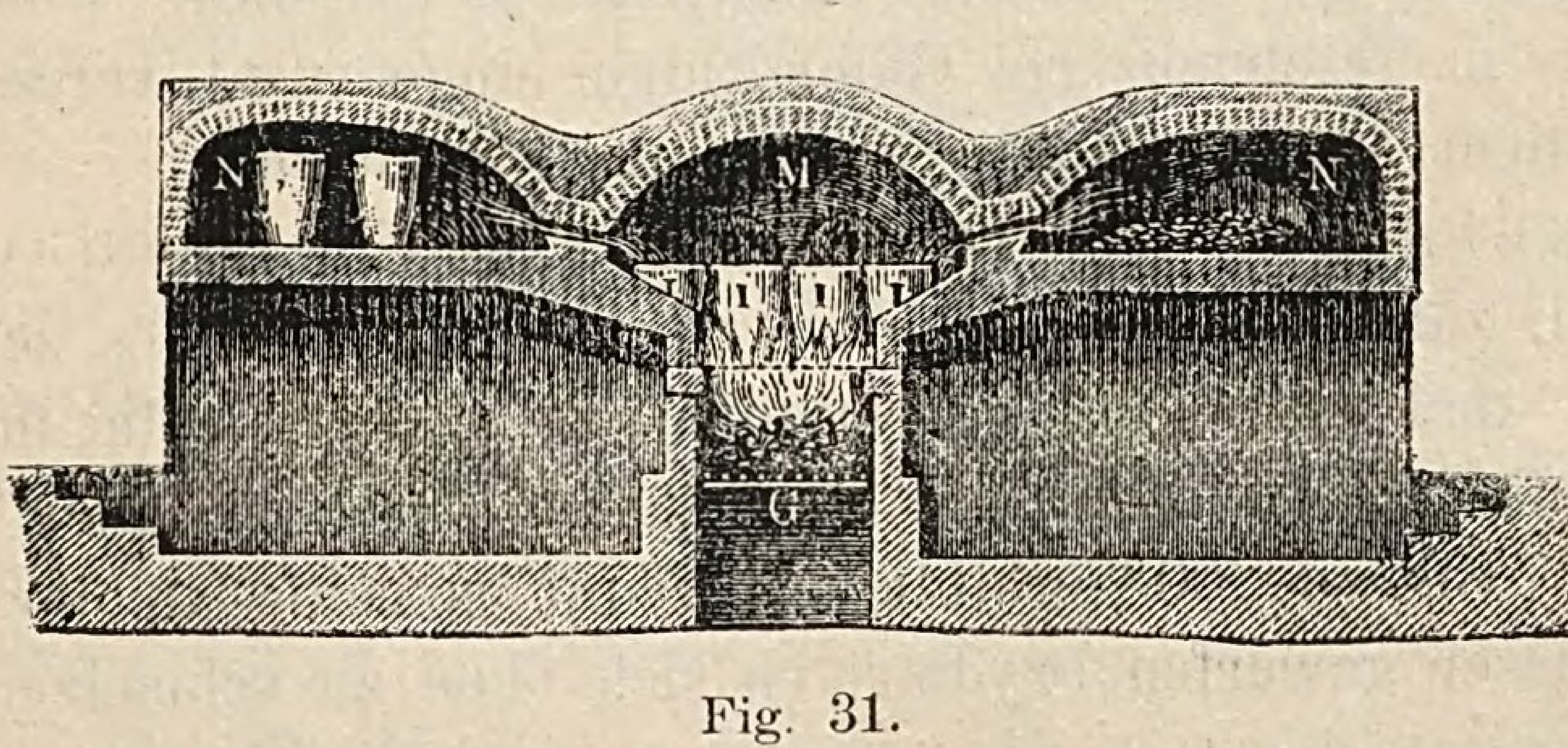


Fig. 31.

feuerung dar. Die 8 Glashäfen I stehen in dem Gewölbe M und werden von der Flamme der Feuerung G umspült. Die Feuerungsgase ziehen weiter

durch die Räume N N. Diese dienen zum Anwärmen der Häfen und zum Trocknen und Fritten des Satzes, sowie als Kühlöfen. Das früher allgemein gebräuchliche Fritten bezweckt bei mässiger Glühhitze die Bindung der Bestandteile einzuleiten und die flüchtigen Produkte auszutreiben; dasselbe wird jetzt als Vorschmelzen bei unreinem Rohstoff wieder allgemeiner angewendet. Die Schmelzzeit dauert 12—30 Stunden. Die bayerischen Glashütten an der böhmischen Grenze brauchen für 100 Ztr. Satz bei Tafelglas 40 und bei Krystallglas 65 Klafter Holz. Grosses Ersparnis an Brennmaterial wird durch die Siemenssche Gasfeuerung erzielt und beträgt bei Steinkohle 50 Proz. Der Schmelzverlust des Glassatzes beträgt im Durchschnitt 20 Proz. und oft darüber.

Die Gläser werden häufig gefärbt

Blau, durch Kobalt, blaugrün durch Kupfervitriol.

Rot, durch Gold oder durch Kupferoxydul unter Zusatz reduzierender Körper, wie Eisenfeile, Kohle u. s. w.

Gelb, durch antimonsaures Kalium, gelbrot durch Eisenoxyd.

Grüngelb, durch Uranoxyd.

Grün, durch Chromoxyd und Kupferoxyd, ordinär grün durch Eisenoxydul.

Violett, durch Manganoxyd.

Schwarz, durch ein Gemeng von viel Eisenoxydul mit Braunstein, Kobalt- und Kupferoxyd.

Das Milch- oder Beinglas wird erhalten durch Zusatz von 10—20 Proz. Knochenasche, oder, undurchsichtig, durch Zinnoxyd.

Lithium, Li = 7,02.

Vorkommen. Findet sich in mehreren Mineralien, besonders im Lithionglimmer oder Lepidolith, ein Silikat, welches 2—5 Proz. Lithion enthält, ferner in vielen Mineralwassern (Karls- Marien- Franzens-Bad); das von Baden-Baden enthält gegen 0,3 g Chlorlithium im Liter.

Geschichtliches. Von Arfvedson 1817 in Mineralien entdeckt, erhielt es von Berzelius den Namen Lithium von λίθος, Stein.

Darstellung. Das Metall wird erhalten durch Zersetzung des Chlorlithiums mittelst des elektrischen Stromes, wobei die Polenden in geschmolzenes Chlorlithium eingetaucht werden; als + Pol dient eine Gaskohle, als — ein Eisendraht.

Eigenschaften. Das Lithium ist silberweiss, metallglänzend, zähe und lässt sich zu Draht ausziehen; es schmilzt bei 180° und ist nur im Wasserstoffstrom in der Rotglut flüchtig. Es hat das sp. G. 0,59 und ist also der leichteste aller festen Körper. Bis zu 200° erhitzt, verbrennt es ruhig an der Luft. Auf Wasser geworfen oxydiert es sich ohne zu schmelzen oder sich zu entzünden.

Nachweisung. Die Flamme wird von den Lithiumver-

bindungen rot gefärbt, wenn nicht Natriumsalze zugegen sind. Das Chlorlithium ist zum Unterschied von Chlornatrium und Chlorkalium in Äther und Alkohol sehr leicht löslich; die alkoholische Lösung verbrennt mit roter Flamme. Das kohlensaure Lithium braucht 100 Teile Wasser zur Lösung. (s. Spektraltafel.)

Lithiumoxyd, Li_2O.

Wird rein erhalten durch Erhitzen von salpetersaurem Lithium als eine weisse, in Wasser langsam lösliche Masse.

Lithiumhydroxyd, $LiHO$.

Wird erhalten durch Kochen einer Lösung von kohlensaurem Lithium mit Kalk. Es ist in Wasser langsam löslich und wird an der Luft nicht feucht.

Cäsium, Cs = 132,92.

Wurde 1860 von Bunsen und Kirchhoff entdeckt, welche ihm den Namen gaben von caesius, himmelblau, weil sein Spektrum zwei himmelblaue Linien zeigt.

Verbindungen des Cäsiums finden sich in der Mutterlauge der Salinen Dürkheim, Nauheim, Kissingen, Kreuznach u. s. w. Das Mutterlaugensalz von Nauheim enthält fast 0,5 Proz. Chlorcäsium. Das Metall ist schwer herstellbar, da bei der Elektrolyse des Chlorcäsiums es bei Zutritt der Luft sofort verbrennt; bei Anwendung von Quecksilber bildet es ein silberweisses Amalgam. Sein Spektrum ist durch 2 himmelblaue Linien charakterisiert. (s. Spektraltafel)

Rubidium, Rb = 85,53.

Dasselbe wurde 1860/61 von Bunsen und Kirchhoff entdeckt, und erhielt von diesen den Namen von rubidus, dunkelrot, weil sein Spektrum 2 dunkelrote Linien zeigt. Verbindungen desselben finden sich in der Asche mehrerer Pflanzen, wie der Zuckerrüben, ferner im Mineralwasser von Dürkheim, Aussee, Nauheim u. s. w. Das Metall wird durch Destillation des Karbonats mit Kohle erhalten als ein glänzendes, silberweisses Metall von 1,5 sp. G., welches bei 38,5° schmilzt und durch Wasser mit violetter Farbe verbrennt. Die Rubidiumverbindungen färben die Flamme violett und sind durch Weinsäure und Platinchlorid fällbar; ihr Spektrum zeigt 2 dunkelrote Linien. (s. Spektraltafel)

Ammonium, NH_4.

Dasselbe wird in den Ammoniaksalzen angenommen. Das Ammonium und das Ammoniumamalgam sind bereits bei den Verbindungen des Stickstoffs mit Wasserstoff besprochen worden. Da die Ammoniaksalze grosse Ähnlichkeit mit den korrespondierenden Kalium- und Natriumverbindungen zeigen, so werden die Ammoniaksalze bei der I. Gruppe der Metalle behandelt.

Nachweisung. Alle Ammoniaksalze sind in der Hitze

flüchtig, wenn sie keine feuerbeständige Säure enthalten. Mit starken Basen erhitzt, geben sie freies Ammoniak, welches durch die bei Ammoniak schon erwähnten Reaktionen leicht nachgewiesen werden kann.

Schwefelammonium.

Geschichtliches. Dasselbe war bereits im 15. Jahrhundert dem Basilius Valentinus bekannt; im 17. Jahrhundert wird es spiritus fumans sulphuratus Beguini genannt.

Darstellung. 2 Vol Ammoniakgas und 1 Vol. Schwefelwasserstoffgas geben bei —18⁰ Einfach Schwefelammonium, $2 H_3 N + H_2 S = (N H_4)_2 S$, als farblose, glänzende Krystalle. Durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in Ammoniakflüssigkeit entsteht eine Auflösung von Ammoniumhydrosulfid, $N H_4 . H S$, das gewöhnliche Schwefelammonium. Diese Verbindung entsteht auch aus Ammoniakgas und Schwefelwasserstoffgas bei gewöhnlicher Temperatur als farblose Blättchen.

Durch Auflösen von Schwefel entstehen daraus höhere Schweflungsstufen bis zu $(N H_4)_2 S_5$.

Chlorammonium, Salmiak, $N H_4 Cl$.

Geschichtliches. Siehe Ammoniak.

Gewinnung. Früher kam der Salmiak aus Ägypten, woselbst er durch Sublimation des beim Verbrennen von Kamelmist erhaltenen Russes bereitet wurde. Er findet sich teils schon fertig gebildet im Kamelmist, teils ist er erst beim Verbrennen aus den stickstoffhaltigen Bestandteilen und dem Chlornatrium entstanden.

Gegenwärtig bereitet man denselben ausser aus den bei der trockenen Destillation von Knochen, Klauen, Horn u. s. w. zum Zwecke der Gewinnung von Knochenkohle oder Blutlaugensalz entstehenden, kohlensaures Ammoniak haltenden Flüssigkeiten, ganz besonders aus dem Gaswasser, welches als Nebenprodukt bei der Leuchtgasfabrikation gewonnen wird. Die dafür dienenden Steinkohlen enthalten meistens unter 1, selten bis zu 2 Proz. Stickstoff, und liefern bei der Destillation zum Zwecke der Leuchtgasbereitung 9—10 Proz. Gas- oder Ammoniakwasser, welches kohlensaures, Schwefel- und Cyan-Ammonium enthält; in 1 Kubikmeter Gaswasser ist ungefähr $^1/_4$ Ztr. H_3N enthalten. In grossen Kesseln wird dasselbe unter Zusatz von gebranntem Kalk destilliert, wodurch $H_3 N$ frei wird.

Eine weitere wichtige Quelle für die Gewinnung von Am-

moniaksalzen, die wegen des grossen Verbrauchs an Ammoniak zur Ammoniaksodafabrikation immer mehr Beachtung erhält, ist das bei der Vercoakung der Steinkohlen in den Coaksöfen in grosser Menge auftretende kohlensaure Ammoniak, wobei für je 100 Coaks etwa 0,4—0,5 Teile schwefelsaures Ammoniak gewonnen werden können.

Um aus den kohlensaures Ammoniak haltenden Flüssigkeiten Salmiak zu gewinnen, werden dieselben entweder mit Salzsäure neutralisiert und durch Abdampfen der rohe Salmiak gewonnen, oder weit häufiger mit Kalk destilliert und das frei werdende Ammoniak in Salzsäure geleitet.

Oder es wird die ammoniakalische Flüssigkeit mit Schwefelsäure neutralisiert, das schwefelsaure Ammoniak durch Umkrystallisieren gereinigt und dann, mit Kochsalz vermengt, erhitzt, wobei Salmiak sublimiert und schwefelsaures Natron zurückbleibt, $(NH_4)_2SO_4 + 2NaCl = 2NH_4Cl + Na_2SO_4$.

Der rohe Salmiak wird durch Sublimation gereinigt in gusseisernen flachen Kesseln von 2—3 Meter Durchmesser mit aufgesetzter Haube, oder in Glaskolben, die im Sandbad erhitzt werden.

Eigenschaften. Der Salmiak bildet eine farb- und geruchlose, krystallinische Masse, die in Wasser leicht löslich ist. 100 Teile Wasser von 0° lösen 28,4 und von 110° 77,2 Teile Salmiak, beim Auflösen entsteht Kälte. Er ist sublimierbar, sein Dampf ist 13,37 (statt 26,75) mal schwerer wie Wasserstoff.

Anwendung. Er dient besonders zur Gewinnung von Ammoniak zur Ammoniaksodafabrikation, ferner in der Färberei, zum Löten, wobei er die Oxyde reduziert und in schmelzbares Chlorid verwandelt, sowie als Arzneimittel.

Ammoniumsulphat, schwefelsaures Ammonium, $(NH_4)_2SO_4$.

Geschichtliches. Wurde zuerst 1595 von Libavius erhalten, ferner von Glauber als sal ammoniacum secretum Glauberi.

Gewinnung. Es wird erhalten aus dem H_3N des Gaswassers durch verdünnte Schwefelsäure, sowie aus kohlensaurem Ammoniak durch Gips.

Eigenschaften. Bildet farblose, in Wasser leicht lösliche Krystalle, indem 100 Teile Wasser von 0° 71 und von 100° 97,5 Teile davon auflösen. Es schmilzt bei 140° und zersetzt sich beim Erhitzen.

Ammoniumnitrat, salpetersaures Ammonium, $NH_4 . NO_3$.

Geschichtliches. 1667 von Glauber als nitrum flamans beschrieben.

Gewinnung und Eigenschaften. Es wird durch Einleiten von Ammoniak in Salpetersäure gewonnen und bildet wasserfreie Prismen. Es löst sich in Wasser unter starker Temperaturerniedrigung und gibt beim Erhitzen Wasser und Stickoxydul, N_2O. Auf glühende Kohlen geworfen tritt mit rötlichem Lichte Verpuffung ein.

Ammoniumkarbonat, kohlensaures Ammonium.

Geschichtliches. Unzweifelhaft erwähnt diesen Körper Raymund Lull im 13. Jahrhundert und lehrt ihn aus gefaultem Harn darstellen als spiritus animalis; im 15. Jahrhundert heisst es spiritus salis urinae.

Darstellung. Das käufliche Ammon. carb. ist anderthalbfach kohlensaures Ammonium $(NH_4)_2CO_3 + 2(NH_4 . HCO_3)$; es wird erhalten bei der trockenen Destillation von Horn, Knochen u. s. w., wobei es sich in den Kondensationsgefässen, mit Teerölen verunreinigt, als sogen. Hirschhornsalz absetzt. Dieses rohe Salz wird in Salmiak oder in schwefelsaures Ammoniak verwandelt, und diese letzteren mit Kreide oder kohlensaurem Baryt sublimiert.

Eigenschaften. Es ist eine weisse, krystallinische Masse, welche stark nach Ammoniak riecht, sich leicht in Wasser löst und stark alkalisch reagiert. An der Luft verliert es H_3N und geht schliesslich über in zweifach saures Salz $NH_4 . HCO_3$; letzteres bildet grosse Prismen, riecht kaum mehr nach H_3N, reagiert nur schwach alkalisch und setzt sich öfters in grossen Krystallen in den Gasfabriken in den zu den Reinigern führenden Röhren ab.

Karbaminsaures Ammonium, $CO . NH_2 . ONH_4$.

Trockenes Ammoniakgas und trockene Kohlensäure liefern diese Verbindung, welche als das Ammoniumsalz der Karbaminsäure, $CO . NH_2 . OH$, betrachtet werden kann.

$$CO_2 + 2H_3N = CO . NH_2 . ONH_4.$$

Es ist eine feste, farblose, bei 60° flüchtige Masse.

Ammoniumphosphat, phosphorsaures Ammonium.

Durch Neutralisation von H_3PO_4 und H_3N entsteht $(NH_4)_2 . HPO_4$, welches grosse, leicht lösliche Krystalle bildet und alkalisch reagiert.

Im Harne findet sich das sogen. Phosphorsalz, nämlich Ammoniumnatriumphosphat, $Na . NH_4 . HPO_4 + 4 H_2O$.

Geschichtliches. Dieses Salz war schon Geber bekannt; im 16. bis 18. Jahrhundert heisst es sal urinae fixum und sal microcosmicum.

Darstellung. Es wird erhalten durch Auflösen von 6—7 Teilen phosphorsaurem Natrium und 1 Teil Salmiak in 2 Teilen heissem Wasser und Auskrystallisieren.

Eigenschaften. Es bildet grosse Tafeln, gibt beim Erhitzen Wasser und Ammoniak ab und wird zu $Na PO_3$, einem farblosen Glas, welches zu Lötrohrversuchen dient.

II. Gruppe. Die Metalle der alkalischen Erden.

In diese Gruppe gehören die zweiwertigen Leicht- oder Halbmetalle Baryum, Strontium, Calcium, Magnesium.

Die kohlensauren Salze dieser Gruppe sind unlöslich, so dass kohlensaures Ammonium dieselbe fällt, wodurch eine Trennung von der I. Gruppe möglich ist. Bei Überschuss von Ammoniaksalzen wird jedoch keine $Mg CO_3$ gefällt.

Baryum, Ba = 137.

Vorkommen. Baryumverbindungen finden sich in der Natur als Schwerspat, $Ba SO_4$, und als Witherit, $Ba CO_3$.

Geschichtliches. Die Eigentümlichkeit des Schwerspats, mit verbrennlichen Substanzen, wie Eiweiss und Kohlenstaub, geglüht im Dunkeln zu leuchten, beobachtete 1602 ein Schuster in Bologna, Namens Casciorolus, daher die Bezeichnung Bologneser Stein. Gahn erkannte 1775 im Schwerspat eine eigene Erde; dieselbe erhielt ihren Namen von βαρός, schwer. Das Metallamalgam gewann 1808 Seebeck, das Metall Davy. Das Baryumsuperoxyd gewannen 1810 Gay-Lussac und Thénard.

Darstellung. Wird auf elektrolytischem Wege gewonnen aus schmelzendem Chlorbaryum unter Zusatz von etwas Salmiak, das Amalgam durch Elektrolyse des Chlorbaryums am amalgamierten Platindraht als —Pol.

Baryumoxyd lässt sich in der Glühhitze durch Kaliumdampf im Wasserstoffstrom reduzieren.

Eigenschaften. Baryum ist weiss oder gelblich, metallglänzend, oxydiert sich an der Luft und zersetzt schon bei gewöhnlicher Temperatur das Wasser. Es besitzt das hohe sp. G. 4,0.

Nachweisung. Die Baryumverbindungen geben mit kohlen-

saurem Ammonium einen Niederschlag von $BaCO_3$; mit Schwefelsäure oder Gipslösung geben sie selbst bei stärkster Verdünnung sofort einen Niederschlag von $BaSO_4$. Kieselflussäure fällt $BaSiFl_6$, vollständig bei Gegenwart von Alkohol; chromsaures Kalium fällt einen gelben Niederschlag von $BaCrO_4$. Die Baryumverbindungen färben die Flamme grün, die löslichen sind giftig. (s. Spektraltafel.)

Baryumoxyd, Baryt, BaO.

Wird erhalten durch Glühen von $Ba(NO_3)_2$ oder von $BaCO_3$ mit Kohle bei Weissglut. Dasselbe ist grauweiss und schmilzt bei Weissglut; mit Wasser gibt es BaH_2O_2.

Baryumhydroxyd, BaH_2O_2.

Gewinnung. Wird erhalten durch Glühen von Schwerspat mit Kohle, wobei sich BaS bildet; letzteres wird in Wasser gelöst und mit Kupferoxyd versetzt.

$$BaS + CuO + H_2O = BaH_2O_2 + CuS;$$

oder durch Erhitzen von $BaCO_3$ mit Kohle zur Weissglut und Auflösen des BaO in Wasser. In beiden Fällen lässt man das erhaltene BaH_2O_2 auskrystallisieren.

Eigenschaften. Es krystallisiert in säulenförmigen Krystallen (mit $8H_2O$) und wird beim Erhitzen BaH_2O_2.

Es löst sich in 20 Teilen Wasser bei 0° und in 2 Teilen bei 100°; die Lösung reagiert stark alkalisch und zieht leicht Kohlensäure an.

Anwendung. Das Barytwasser dient zur Bestimmung der Kohlensäure und wird zur Zuckergewinnung aus Melasse verwendet, indem es mit Zucker in der Siedhitze eine unlösliche Verbindung eingeht.

Baryumsuperoxyd, BaO_2.

Darstellung. Leitet man über dunkelrotglühendes BaO kohlensäurefreie Luft, so bildet sich BaO_2; ferner erhält man es, indem man auf schwachglühendes BaO chlorsaures Kalium streut.

Eigenschaften. Es ist ein weisses Pulver und gibt bei höherer Temperatur Sauerstoff ab; es dient zur Darstellung von O und H_2O_2.

Baryumsulfid, BaS.

Entsteht durch Glühen von $BaSO_4$ mit Kohle, denn

$BaSO_4 + 4C = 4CO + BaS$. Es ist weiss, phosphoreszierend und zersetzt sich mit wenig Wasser $2BaS + 2H_2O = BaH_2O_2 + BaH_2S_2$.

Baryumchlorid, $BaCl_2$.

Darstellung. Es wird erhalten durch Auflösen von Witherit ($BaCO_3$) oder von mit Kohle geglühtem Schwerspat (d. i. BaS) in Salzsäure, Eindampfen und Auskrystallisieren.

Eigenschaften. Es krystallisiert mit $2H_2O$. 100 Teile Wasser von 15° lösen $43\frac{1}{2}$ und in der Siedhitze 78 Teile $BaCl_2$. Es ist sehr giftig und dient als gewöhnliches Reagenz auf Schwefelsäure.

Baryumsulfat, schwefesaures Baryum, $BaSO_4$.

Vorkommen und Darstellung. Es kommt in der Natur als Schwerspat in oft Stunden langen und mehrere Fuss breiten Gängen vor. In krystallisierten Varietäten findet es sich im Erzgebirge zu Freiberg, in Böhmen, Ungarn, Cumberland u. s. w. Künstlich hergestellt dient Baryumsulfat als weisse Farbe (Permanentweiss) in der Papier- und Tapetenfabrikation, sowie als Zusatz zum Bleiweiss.

Künstlich wird es erhalten durch Fällung einer Barytsalzlösung durch Schwefelsäure als ein weisser Niederschlag, der in Wasser und Säuren unlöslich ist.

Baryumkarbonat, kohlensaures Baryum, $BaCO_3$.

Dasselbe kommt natürlich vor als Witherit in England, Steiermark (Mariazell) u. s. w. Künstlich wird es erhalten durch Fällung einer Barytsalzlösung mit kohlensaurem Ammoniak. In Wasser ist es unlöslich, schmilzt in der Weissglühhitze und entlässt die Kohlensäure. Der Witherit dient auch als Rattengift.

Baryumnitrat, salpetersaures Baryum, $Ba(NO_3)_2$.

Der Barytsalpeter wird erhalten durch Lösen von $BaCO_3$ oder von BaS in Salpetersäure und bildet luftbeständige, wasserfreie Oktaeder; er braucht 12 Teile kaltes und 3 Teile siedendes Wasser zur Lösung.

Der Barytsalpeter dient zu grünen Feuerwerksätzen, z. B. 58 Barytsalpeter, 13 Schwefel, 6 chlorsaures Kalium und 2 Kohle; ein sehr schönes Feuerwerk geben 52 Barytsalpeter und 48 pikrinsaures Ammoniak.

Strontium, Sr = 87,57.

Vorkommen. In der Natur kommt vor der Cölestin, $SrSO_4$, und der Strontianit, $SrCO_3$.

Geschichtliches. Das bei Strontian in Schottland vorkommende Mineral hielt man für $BaCO_3$; 1790 vermutete Crawford darin eine eigene Erde; Klaproth wies dies 1793 nach. Das Metall wurde 1808 durch Davy erhalten.

Gewinnung. Es wird gewonnen durch Elektrolyse aus geschmolzenem Chlorstrontium und aus dem Oxyd durch Kaliumdampf.

Eigenschaften. Es ist ein schwachgelbes Metall von 2, 5 sp. G. An der Luft oxydiert es sich leicht und verbrennt unter Funkensprühen; das Wasser wird dadurch bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt.

Nachweisung. Die Strontiumverbindungen sind denen des Baryums sehr ähnlich. Kohlensaures Ammonium fällt $SrCO_3$; Schwefelsäure oder Gips fällt die stark verdünnten Lösungen erst nach einiger Zeit; Kieselflussäure gibt keinen Niederschlag. Die Flamme wird stark rot gefärbt; das in Alkohol leicht lösliche Chlorstrontium erteilt dem brennenden Alkohol eine rote Flamme. (s. Spektraltafel.)

Strontiumoxyd, Strontian, SrO, und Strontiumhydroxyd, SrH_2O_2.

SrO wird erhalten durch Glühen von $Sr(NO_3)_2$; gibt mit Wasser SrH_2O_2, welches auch aus SrS durch Kupferoxyd, ähnlich wie BaH_2O_2, erhalten werden kann. Diese Verbindung ist nicht giftig, in Wasser weniger leicht löslich als BaH_2O_2 und dient in der Zuckerfabrikation.

Strontiumsulfat, schwefelsaures Strontium, $SrSO_4$.

Sehr schöner Cölestin findet sich in Sizilien. Derselbe hat seinen Namen von der bläulichen Farbe, die einige Varietäten zeigen. Das aus Strontiumsalzlösung durch Schwefelsäure gefällte $SrSO_4$ löst sich in etwa 7000 Teilen Wasser und schwieriger in Schwefelsäure haltigem. Durch Glühen mit Kohle, oder leichter mit Schwefelkalium und Kohle, wird $SrSO_4$ zu SrS reduziert.

Strontiumkarbonat, kohlensaures Strontium, $SrCO_3$.

Der natürliche Strontianit findet sich in Schottland. Künstlich wird es erhalten durch Fällung eines Strontiumsalzes durch kohlensaures Ammonium als unlöslicher Niederschlag.

Strontiumnitrat, salpetersaures Strontium, $Sr(NO_3)_2$.

Wird dargestellt ähnlich wie $Ba(NO_3)_2$.

Es dient zur Fabrikation roter Feuerwerksätze, z. B. 40 Strontiansalpeter,

13 Schwefel, 5 Kaliumchlorat und 4 Schwefelantimon; ein sehr schönes Feuerwerk geben 46 Strontiansalpeter und 54 pikrinsaures Ammoniak.

Calcium, Ca = 40,08.

Vorkommen. Seine Verbindungen sind sehr verbreitet in der Natur; als $CaCO_3$ bildet es den Marmor, Kalkspat, Kalkstein, die Kreide u. s. w., als $CaSO_4$ den Gips. Ferner finden sich kieselsaures und phosphorsaures Calcium, sowie Fluorcalcium in der Natur.

Geschichtliches. Den Ätzkalk beschreiben Dioskorides und Plinius. Das Metall wurde 1808 durch Davy rein erhalten, nachdem bereits Berzelius und Pontin in demselben Jahre das Amalgam dargestellt hatten.

Gewinnung. Man erhält Calciumamalgam durch Elektrolyse des Oxyds unter Anwendung von Quecksilber als —Pol. Das Metall wird durch Erhitzen von Chlorcalcium, Zink und Natrium erhalten, wobei zuerst eine Legierung von Calcium mit Zink entsteht, woraus das Zink bei hoher Temperatur abdestilliert werden kann.

Eigenschaften. Calcium ist silberweiss oder gelb, wie Glockenmetall, von 1,6 sp. G. und hämmerbar. An trockener Luft ist es lange beständig; das Wasser wird durch Calcium sofort heftig zersetzt; an der Luft entzündet, verbrennt es mit lebhafter, gelber Flamme.

Nachweisung. Kohlensaures Ammoniak fällt aus Calciumsalzlösung $CaCO_3$; Schwefelsäure gibt keinen Niederschlag, wenn die Lösung stark verdünnt ist, sofort aber auf Zusatz von Alkohol; Kieselflussäure gibt keinen Niederschlag; das beste Fällungsmittel ist oxalsaures Ammoniak. Die Flamme wird teils gelbrot, wie durch $CaCl_2$ oder $Ca(NO_3)_2$, teils gelb, wie durch CaO, gefärbt. (s. Spektraltafel.)

Calciumoxyd, Kalk, CaO.

Gewinnung. Der Kalk wird gewonnen durch Erhitzen von $CaCO_3$ (Kalksteinen), welches zwar schon bei 300—400° Kohlensäure abzugeben beginnt, jedoch erst bei lebhafter Rotglut völlig zersetzt wird. Reine Kalksteine sind leicht zu brennen, da der gebrannte Kalk in der Hitze nicht schmilzt. Thonhaltige und kieselige dagegen vertragen keine zu hohe Temperatur, da diese Beimengungen in der starken Glut mit Kalk ein schmelzbares Silikat geben, wodurch der Kalk sich nicht mehr gut mit Wasser löscht, d. h. totgebrannt wird.

Beim Kalkbrennen unterscheidet man den unterbrochenen und den ununterbrochenen Betrieb.

I. Unterbrochener Betrieb. Dabei wird manchmal der Kalk in Meilern gebrannt, indem man abwechselnde Schichten von Kalksteinen und Brennmaterial aufhäuft bis zu 5 Meter Höhe und 6 Meter Weite, den Brennstoff entzündet und das Feuer leitet wie bei den Kohlenmeilern. Der Brand von 40—50 Kubikmeter dauert 5—6 Tage.

Bei den Feldöfen sind kleine Schachte aus Kalksteinen ohne Mörtelverbindung aufgebaut von $1^1/_2$—$2^1/_2$ Meter Weite; über der Feuerung errichtet man mit den grössten Kalksteinen ein Gewölbe, welches die Füllung des Ofens zu tragen hat. Von oben werden die Kalksteine eingetragen in der Ordnung, dass die groben Steine nach unten, die kleinen nach oben kommen. Am zweiten Tage steigt die Hitze zur hellen Rotglut; vom dritten Tage an lässt man erkalten. Ein solcher Ofen braucht auf 1 Kubikmeter Kalk 12—13 Ztr. Kiefernholz.

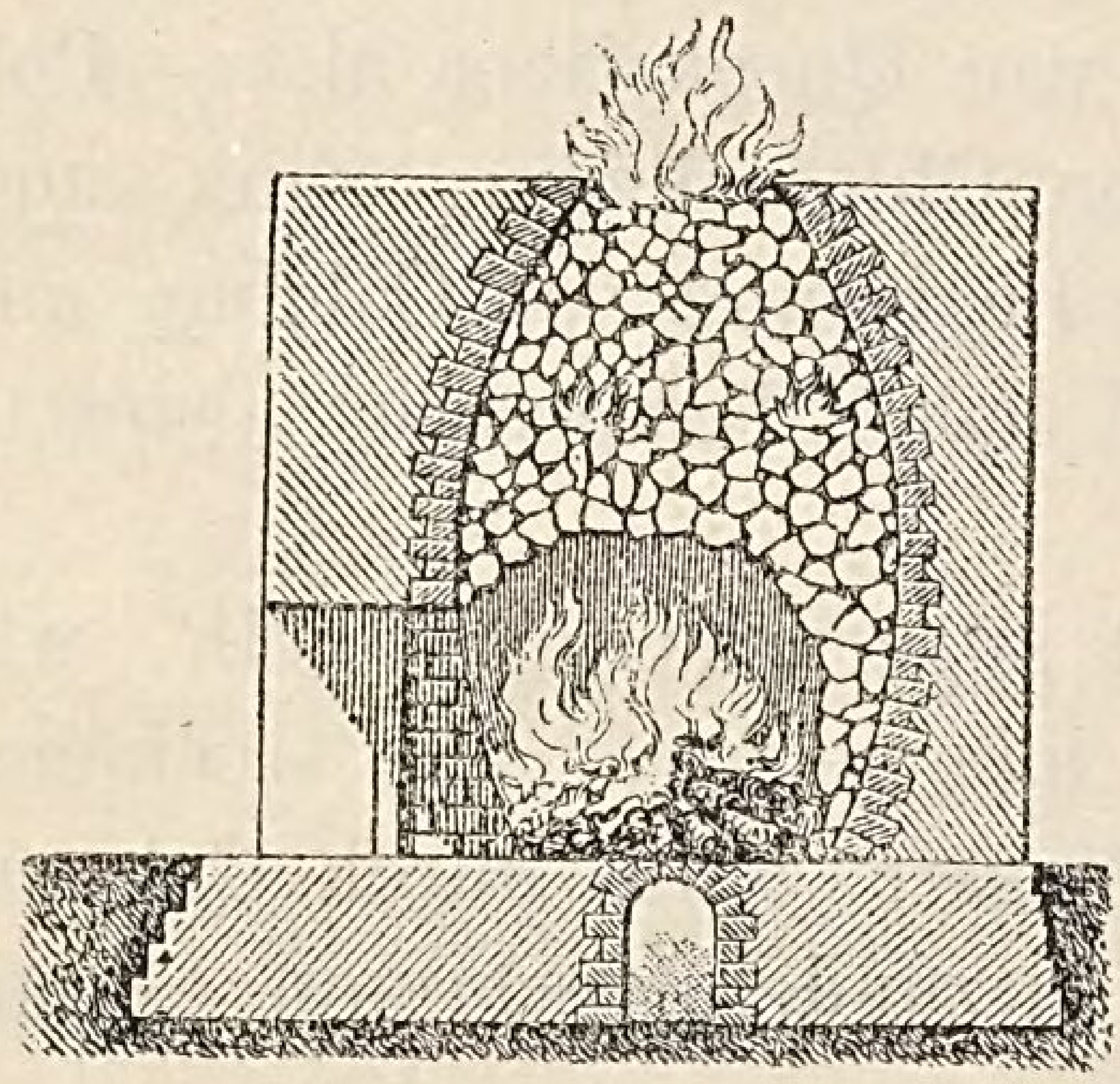


Fig. 32.

Die Fig. 32 zeigt einen Harzer Kalkofen, 5 Meter hoch und 2—$2^1/_2$ Meter im Durchmesser. Der Brand dauert 1 Woche; auf 1 Kubikmeter gebrannten Kalk braucht man 2—3 Kubikmeter Buchenholz.

II. Ununterbrochener Betrieb. Bei Steinkohlenfeuerung ist die gewöhnliche Form des Ofens die eines oben weiten und unten engen Trichters. Ein solcher Schüttofen ist gegen 4 Meter hoch, 3 oben und $1^1/_2$ Meter unten weit. In diesen gibt man regelmässig wechselnde Schichten von Steinkohlen und Kalksteinen; in Zwischenräumen von $^1/_4$—$^1/_2$ Stunde werden die gebrannten Steine unten abgezogen und oben frische Gichten, d. i. Kohle und Kalksteine, aufgeschüttet. Ein solcher Ofen liefert in 24 Stunden 8 Kubikmeter Kalk bei 40 Zentnern Kohlenverbrauch.

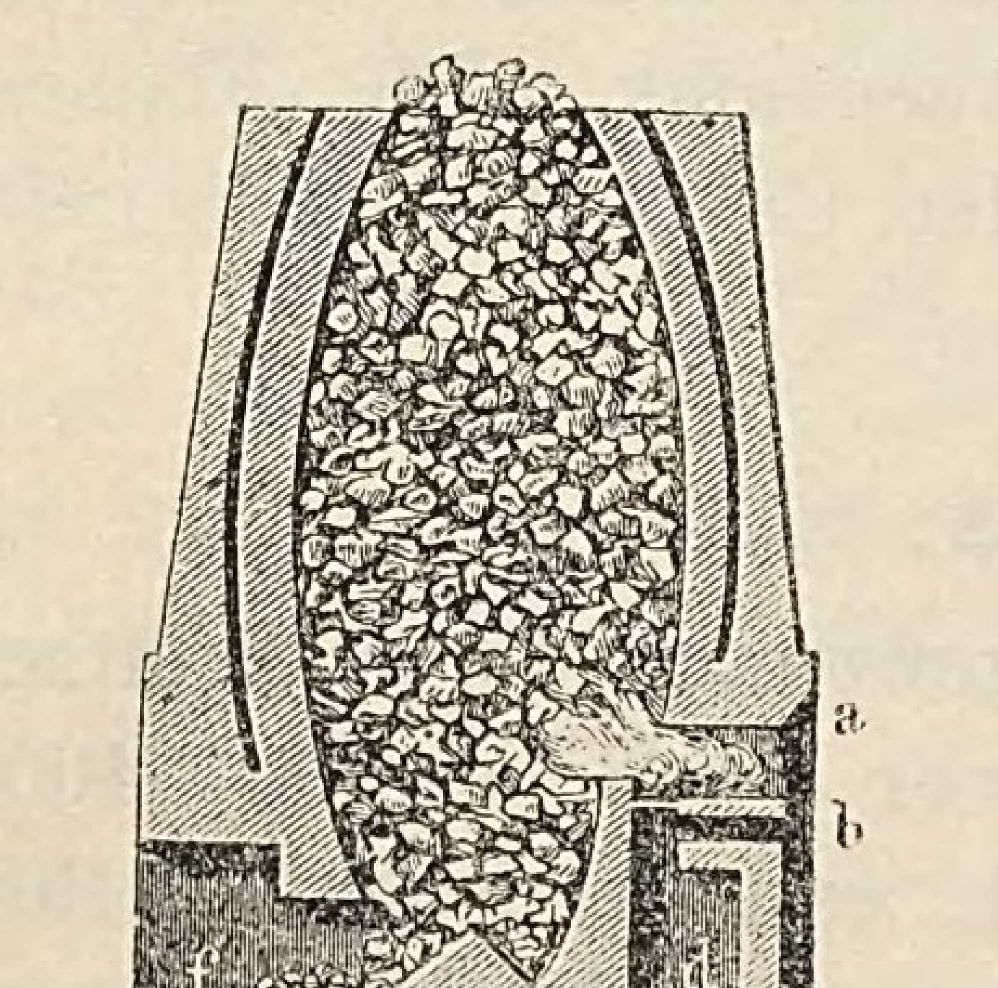


Fig. 33.

Besonders bei Holzfeuerung sind Schachtöfen (Fig. 33) in Verwendung; dieselben sind gefüllt mit den Kalksteinen. a ist die Feuerung, b der Kanal für den Luftzutritt. Der gebrannte Kalk wird bei f herausgezogen.

Solche Öfen sind von mannichfaltigster Konstruktion und haben eine Höhe von 6—14 Meter und 2—$2^1/_2$ Meter grösste Weite, wobei täglich 2—10 Kubikmeter gebrannter Kalk gewonnen werden bei einem Verbrauch von 10 Ztr. Tannenholz für 1 Kubikmeter Kalk.

Seit 1864 sind Kalköfen mit Gasfeuerung in den verschiedensten Konstruktionen im Gebrauch. Den Zweck, durch planmässige Anordnung die Hitze der Verbrennungsgase nicht ins Freie entweichen zu lassen, sondern dadurch die Beschickung vorzuglühen und aus-

zutrocknen, befolgen die Ringöfen. Für 100 Ztr. gebrannten Kalk sind 26 Ztr. guter Steinkohle darin nötig.

Von 100 Kalksteinen erhält man theoretisch 56, in der Praxis unter 56 bis 60 Proz. gebrannten Kalk. Beim Brennen schwinden die Kalksteine um 10 bis 20 Proz. ihres Volumens.

Eigenschaften. Calciumoxyd, d. i. gebrannter Kalk, ist eine weisse, amorphe, bei der höchsten Temperatur unschmelzbare Masse, die mit Wasser sich chemisch verbindet unter starker Wärmeentwicklung zu $Ca\,H_2\,O_2$.

Calciumhydroxyd, $Ca\,H_2\,O_2$.

Darstellung. Mit Wasser verbindet sich der gebrannte Kalk unter Wärmeentwicklung zu Hydroxyd, das sogen. Löschen des Kalkes; mit wenig Wasser entsteht eine Temperatur, bei welcher Schwefel, Schiesspulver, Holz u. s. w. sich entzünden, und das Calciumhydroxyd wird ein sandiges Pulver. Durch mehr Wasser wird es als zartes Pulver erhalten, und noch mehr Wasser gibt den Kalkbrei. Je reiner der Kalk war, desto zarter und zäher wird der Brei, man nennt ihn dann fett. Der magere Kalk gibt eine rauhe, körnige Masse. Kalkbrei mit Wasser verdünnt, heisst Kalkmilch.

Eigenschaften. 1 Teil Calciumhydroxyd braucht 700—800 Teile kaltes und 1300 Teile siedendes Wasser zur Lösung; die Lösung reagiert stark alkalisch und heisst Kalkwasser. Durch Kohlensäure tritt Trübung des Kalkwassers ein. Leicht löst sich Calciumhydroxyd in Zuckerlösung, wobei 100 Zucker 50 Teile Kalk auflösen.

Anwendung. Der Kalk, d. h. das aus demselben hergestellte Hydroxyd, hat vielfache Anwendung, da er die billigste Base ist. Er dient zur Fabrikation von Ätz-kali und -natron, von Ammoniak und Chlorkalk, in der Ammoniak-Sodafabrikation, in der Zuckerindustrie und ganz besonders zur Herstellung des

Luftmörtels.

Derselbe ist ein Gemeng von Kalkbrei und Sand. Dazu eignet sich ein fetter Kalk, der mit dem dreifachen Gewicht Wasser übergossen wurde, um einen fetten Brei zu erhalten. Auf 1 cbm steifen Kalkbrei nimmt man 3—4 cbm Sand, welcher frei sein muss von erdigen Beimengungen, wie Lehm oder Thon, und von Salzen. Letztere soll auch das verwendete Wasser nicht enthalten, indem z. B. ein Gehalt an $Na\,Cl$ als Auswitterung $Na_2\,C\,O_3$ und $Ca\,Cl_2$ bildet, welch letzteres die Mauer feucht hält.

Kalkbrei allein lässt sich zu Mörtel nicht verwenden, weil derselbe unter starkem Schwinden und mit vielen Rissen an der Luft trocknet.

Das Erhärten des Luftmörtels erfolgt in zwei Perioden, zuerst das Anziehen in Folge des Austrocknens, wodurch die Kalkteile aneinander, am Sand und an den Steinen haften. Durch das Anziehen erstarrt der Mörtel in kurzer Zeit so, dass er Widerstand gegen Druck verleiht. Darauf folgt erst die eigentliche Erhärtung in Folge der Bindung von Kohlensäure aus der Luft. Dieser letztere Prozess vollzieht sich nur allmählich, bei dicken Mauern erst im Laufe von Jahrhunderten. Dabei wird Wasser frei, denn

$$Ca H_2 O_2 + C O_2 = Ca C O_3 + H_2 O.$$

Damit der Luftmörtel rasch Festigkeit erlangt, wird ihm jetzt häufig Zement zugesetzt.

Der hydraulische Mörtel oder Zement wird bei den Aluminiumverbindungen erwähnt werden.

Calciumsulfid, Ca S.

Geschichtliches. 1700 machte Hoffmann und 1750 bestimmter Markgraf die Wahrnehmung, dass Gips durch Glühen mit verbrennlichen Substanzen ein Leuchtstein wird.

Darstellung. Es wird erhalten durch Glühen von Kalk in $H_2 S$ oder durch Reduktion von Gips durch Kohle.

Eigenschaften. Es ist eine gelbliche, im Dunkeln leuchtende Masse nach der Bestrahlung durch das Sonnenlicht. Entsteht auch in grosser Menge bei der Leblanc-Sodabereitung.

Calciumhydrosulfid, $Ca H_2 S_2$.

Dasselbe entsteht bei Einleiten von $H_2 S$ in Kalkmilch, $Ca H_2 O_2 + 2 H_2 S = Ca H_2 S_2 + 2 H_2 O$, und ist durch seine Wirkung auf Haare ausgezeichnet, indem ein Brei von $Ca H_2 S_2$ die Haare nach einigen Minuten mürbe macht, so dass sie vom Fell abgeschabt werden können.

Phosphorcalcium, Ca P.

Bildet sich beim Glühen von Kalk mit Phosphor $7 Ca O + 7 P = 5 Ca P + Ca_2 P_2 O_7$ (pyrophosphors. Calcium). Es ist eine dunkle, rötliche Masse, welche mit Wasser sich zersetzt unter Bildung von selbstentzündlichem Phosphorwasserstoff; $2 Ca P + 2 H_2 O = 2 Ca O + H_4 P_2$.

Calciumchlorid, Chlorcalcium $Ca Cl_2$.

Geschichtliches Im 14. Jahrhundert kennt es Hollandus als Rückstand der Destillation des Salmiaks mit Kalk. 1693 wird es als Hombergscher Phosphor bezeichnet, weil das geschmolzene leuchtet.

Gewinnung. Wird als Nebenprodukt erhalten bei der Darstellung von Kohlensäure aus $Ca C O_3$ und H Cl, sowie von Ammoniak aus Salmiak und Kalk.

Eigenschaften. Es krystallisiert aus konz. Lösungen mit $6 H_2 O$ in sechsseitigen Säulen, welche in Wasser unter

starker Kälteerzeugung sich lösen und, mit Schnee gemengt, eine Kälte von 48° geben.

Durch Erwärmen auf 200° entsteht das Salz mit $2\,H_2O$; bei stärkerem Erhitzen bleibt das geschmolzene, wasserfreie $Ca\,Cl_2$, welches erkaltet eine Masse bildet, die zum Trocknen von Gasen verwendet wird.

Eine konz. Lösung von $Ca\,Cl_2$ siedet erst bei 180°. In $1^1/_2$ Teilen kaltem Wasser ist $Ca\,Cl_2$ löslich unter bedeutender Erhitzung.

Calciumfluorid, Fluorcalcium, $Ca\,Fl_2$.

Bildet sehr schöne blaue, grüne, gelbe und dunkelviolette Würfel. Findet sich in England; in Bayern bei Regensburg und Welsendorf als dunkelviolette, bei Reibung Geruch verbreitende Varietät. Im Dunkeln leuchtet der Flusspat. Seine Anwendung ist bei $H\,Fl$ schon besprochen worden.

Calciumkarbonat, kohlens. Calcium, $Ca\,C\,O_3$.

Vorkommen. Findet sich in der Natur als:

Kalkspat. Derselbe krystallisiert in Rhomboedern. Sehr schön ist der isländische Doppelspat (doppelte Lichtbrechung).

Aragonit. Derselbe krystallisiert in rhombischen Prismen und kommt in vulkanischen Gegenden vor.

Marmor. Derselbe ist dicht, körnig, krystallinisch.

Kalkstein. Dicht als Ur-, Grauwacken- und Jura-Kalk, porös als Kalktuff, Kreide, Tropfstein u. s. w.

Findet sich ferner im Quell- und Brunnenwasser als doppelkohlensaurer Kalk gelöst, woraus sich beim Verdunsten des Wassers $Ca\,C\,O_3$ abscheidet.

Eigenschaften. $Ca\,C\,O_3$ ist in Wasser unlöslich, dagegen löslich in $C\,O_2$ haltigem, so dass 1 Liter mit $C\,O_2$ gesättigtes Wasser 1,4 g $Ca\,C\,O_3$ gelöst enthalten kann.

Versetzt man eine solche Lösung mit Kalkwasser, so entsteht ein Niederschlag von $Ca\,C\,O_3$, denn $Ca\,H_2(C\,O_3)_2 + Ca\,H_2\,O_2 = 2\,Ca\,C\,O_3 + 2\,H_2\,O$. Auch beim Sieden, oder langsamer beim Stehen an der Luft, scheidet sich $Ca\,C\,O_3$ aus.

Fällt man ein Kalksalz in der Kälte mit kohlensaurem Alkali, so tritt ein Niederschlag von der Kalkspatform ein, während in der Siedhitze die Aragonitform sich bildet.

Calciumsulfat, schwefels. Calcium, $Ca\,S\,O_4$.

Geschichtliches. Schon Theophrast um 300 v. Chr., sowie Plinius kennen die Eigenschaft des gebrannten Gipses, mit Wasser zu erhärten; sie

betrachteten ihn als eine dem Kalk nahestehende Substanz. Die Zusammensetzung desselben bewies Markgraf 1750.

Vorkommen. Kommt mit $2 H_2O$ in der Natur sehr verbreitet vor als gewöhnlicher Gips, grossblättrig und leicht spaltbar als Gipsspat und Marienglas, körnig krystallinisch als Alabaster.

Wasserfrei kommt er vor als Anhydrit, z. B. in Stassfurt.

Eigenschaften. $Ca SO_4$ ist in Wasser schwer löslich, in 414 Teilen bei 20° und in 488 bei 0°. In Alkohol ist es unlöslich, weshalb eine mit Schwefelsäure versetzte, verdünnte Kalksalzlösung erst auf Zusatz von Alkohol einen Niederschlag bildet.

Schon unter 200° entlässt der Gips das Wasser vollständig, in der Rotglut schmilzt er, ohne sich zu zersetzen; mit Kohle geglüht bildet er Ca S.

Der bei niederer Temperatur entwässerte Gips hat die Fähigkeit, Wasser zu binden und damit eine in kurzer Zeit erhärtende, die Form aufs schärfste ausfüllende Masse zu bilden. Der auf 220—225° erhitzte hat diese Eigenschaft verloren, und verhält sich wie Anhydrit.

Der für künstlerische Zwecke dienende Gips wird als feines Mehl in Backöfen gebrannt.

Der grobe Gipsstein wird in Stadeln gebrannt, bei welchen die Gipssteine regelmässig so aufgesetzt werden, dass die grösseren kleine Feuerungsgassen bilden und die kleinsten obenauf kommen. Die Wärme des brennenden Holzes oder der Steinkohlen durchziehen diese Gassen; 10—20 cbm Gips sind in 12—16 Stunden gebrannt. Bei geschlossenen Öfen treten die heissen Feuergase durch zahlreiche Öffnungen aus der Feuerkammer in den mit (unten groben und oben feineren) Gipsstücken gefüllten Ofen. In 12 Stunden brennt man darin 35 cbm Gipssteine.

Der hierauf fein gemahlene Gips dient als Brei zu Abgüssen und Figuren. Für Gipsmarmor oder Stucco legt man den Grund mit grobem Gips und trägt feinen Gips, mit Leimwasser angemacht, so auf, dass er erst in 20—30 Minuten erstarrt. Die Oberfläche wird darauf mit Bimsstein abgerieben, und dann reibt man die Oberfläche durch mit starkem Leimwasser angemachten, Gipsbrei ein. Dem Leimwasser werden die entsprechenden Farben zugesetzt.

Anwendung. Der Gips dient zu Gipsgüssen und Figuren, welche mit Stearin überzogen oder durch Alaun gehärtet werden können, zur Herstellung des künstlichen Marmors, Stucco, sowie als vielverwendetes Düngemittel.

Chlorkalk, Bleichkalk.

Geschichtliches. 1798 erhielt Tennant ein Patent für die Anwendung der Kalkerde und Chlor zur Darstellung von Bleichmitteln.

Darstellung. Derselbe bildet sich nach der Gleichung

$$2\,CaH_2O_2 + 4\,Cl = Ca(ClO)_2 + CaCl_2 + 2\,H_2O.$$

Mehrere nehmen als die bleichende Verbindung in demselben $CaOCl_2$ an; denn $Ca(ClO)_2 + CaCl_2 = 2\,CaOCl_2$. Dargestellt wird der Chlorkalk durch Leiten von Chlor über pulverförmiges Calciumhydroxyd. Die Temperatur der Absorptionskammer soll eine niedere (18°) sein, und nie 50° übersteigen, indem sich sonst $Ca(ClO_3)_2$, chlorsaures Calcium, bilden würde.

Das Chlor wird meistens (in 2 Meter langen und 1 Meter breiten Chlorentwicklern aus einem Sandsteinblock mit Sandsteinplatte, gedichtet durch Teer) aus MnO_2 und HCl unter Erwärmen durch Dampf entwickelt.

Der Kalk wird, etwa 30 Proz. Wasser haltend, gesiebt. Die Absorptionskammern bestehen teils aus Bleiplatten, teils aus geteertem Holz, am häufigsten aus Sandsteinplatten, mit Teer oder Pech gedichtet. Der Kalk wird in 6—15 cm hohen Schichten ausgebreitet. Enthält eine solche Kammer 8 bis $9^1/_2$ Ztr. gelöschten Kalk, so werden in 30 Stunden $11^1/_2$—14 Ztr. Chlorkalk produziert, welcher 20—35 Proz. bleichendes Chlor enthält.

Der Chlorkalk hat das Aussehen des gelöschten Kalkes, aber einen Geruch nach unterchloriger Säure. An der Luft wird derselbe durch CO_2 zersetzt; in Wasser lösen sich die bleichenden Teile.

Der Chlorkalk dient zum Bleichen und zur Desinfektion. (In England wurden 1883 2.840.000 Ztr. produziert).

Calciumnitrat, salpeters. Calcium, $Ca(NO_3)_2$.

Dasselbe ist bekannt unter dem Namen Mauersalpeter und (seit 1674) Balduinscher Phosphor. Dasselbe leuchtet im Dunkeln, wenn es geschmolzen und dann vom Licht beschienen wurde. Es ist sehr zerfliesslich und findet sich im Brunnenwasser, an Mauern als Mauerfrass, in der Salpetererde u. s. w.

Calciumphosphat, phosphors. Calcium, $Ca_3(PO_4)_2$.

Findet sich im Mineralreich mit Fluorcalcium als Apatit und Phosphorit. Es bildet den Hauptbestandteil der tierischen Knochen.

Das saure Salz $CaH_4(PO_4)_2$ entsteht bei der Einwirkung starker Mineralsäuren auf Knochenasche; es ist in Wasser löslich.

Calciumsilikat, kieselsaures Calcium.

Findet sich in Mineralien als Wollastonit oder Tafelspat. Die Zeolithe sind kieselsaurer Kalk mit kieselsaurer Thonerde und Wasser.

Künstlich wird dieses Silikat erhalten durch Glühen von SiO_2 mit $CaCO_3$ und findet sich im Glas und in den Schlacken vor.

Magnesium, Mg = 24,01.

Vorkommen. Von Magnesiumverbindungen finden sich in der Natur: Silikate, wie Talk, Speckstein, Meerschaum, Serpentin, Hornblende, Asbest u. s. w., ferner $MgCO_3$ im Magnesit und im Dolomit, der aus $MgCO_3$ und $CaCO_3$ besteht, als $MgSO_4$ im Kieserit ($MgSO_4 . H_2O$), sowie gelöst in den Bitterwassern, als $MgCl_2$ im Meerwasser und in den Salzsolen, als $MgCl_2 + KCl + 6 H_2O$ im Carnallit u. s. w., und als borsaures Magnesium im Borazit.

Geschichtliches. Das Bittersalz wurde Ende des 17. Jahrhunderts von England aus bekannt als englisches Salz. Die Verschiedenheit von der Kalkerde bewies 1755 Black. Das Metall erhielt 1808 Davy.

Gewinnung. Man erhält dasselbe durch Zusammenschmelzen von $MgCl_2$ mitFlusspat und Natrium, oder durch Elektrolyse des geschmolzenen $MgCl_2$.

Eigenschaften. Dasselbe ist silberweiss, stark glänzend, hämmerbar und ziehbar, von 1,7 sp. G. Im Wasserstoffstrom lässt es sich destillieren; an der Luft erhitzt, entzündet es sich und verbrennt mit blendend leuchtender Flamme zu MgO. Dieses Licht besitzt kräftige, chemische Wirkungen, so dass es Chlorsilber violett färbt und ein Gemeng von H und Cl zur Explosion bringt.

Nachweisung. Kohlensaures und oxalsaures Ammoniak geben bei Gegenwart von Ammoniaksalzen mit Magnesiumsalzlösungen keinen Niederschlag.

Phosphorsaures Natrium fällt bei Gegenwart von H_3N einen weissen Niederschlag von $Mg . NH_4 . PO_4$. Barytlösung fällt die Magnesiumsalze vollständig. Die löslichen Magnesiumsalze zeigen einen bitteren Geschmack.

Magnesiumoxyd, Magnesia, MgO.

Darstellung. MgO entsteht beim Verbrennen von Magnesium und durch Glühen von kohlensaurem Magnesium, besonders der Magnesia alba.

Eigenschaften. Die Magnesia usta des Handels ist ein lockeres, weisses Pulver, das im Knallgasgebläse schmelzbar ist. Sie zieht aus der Luft Kohlensäure an; mit Wasser verbindet sie sich unter schwachem Erwärmen zu Hydroxyd, wenn sie nicht zu stark geglüht war. In Wasser ist MgO fast unlöslich, indem 55,000 (nach anderen Angaben sogar bis 200,000) Teile Wasser dazu nötig sein sollen. Mit etwas Wasser befeuchtet reagiert MgO schwach alkalisch.

Magnesiumhydroxyd, MgH_2O_2.

Kommt natürlich als Brucit vor; es wird künstlich erhalten durch Fällung eines Magnesiumsalzes mit Ätzkali, sowie aus den Sodarückständen durch $MgCl_2$ nach Schaffner-Helbig.

Magnesiumsulfid, MgS.

Ist sehr schwer herstellbar (durch Erhitzen von Magnesium in Schwefeldampf).

Magnesiumchlorid, Chlormagnesium, $MgCl_2$.

Gewinnung. Wird in grosser Menge als Abfallprodukt der Stassfurter Kaliindustrie, sowie aus der Mutterlauge des Meerwassers und der Solwasser gewonnen.

Das wasserfreie $MgCl_2$ wird durch Eindampfen einer Lösung von $MgCl_2$ und Salmiak und Glühen des Rückstandes erhalten.

Eigenschaften. Es ist eine leicht zerfliessliche Masse, löst sich in 0,6 Teilen kaltem und in $^1/_4$ Teil heissem Wasser auf. Durch überhitzten Wasserdampf wird es zersetzt nach der Gleichung $MgCl_2 + H_2O = MgO + 2\,HCl$. Eine heiss gesättigte Lösung von $MgCl_2$ fällt beim Erkalten mitgelöstes Chlorkalium als künstlichen Carnallit.

Magnesiumsulfat, schwefelsaures Magnesium, $MgSO_4$.

Vorkommen. Kommt vor in Stassfurt als Kieserit, $MgSO_4 . H_2O$, sowie in den Bitterwassern als Zersetzungsprodukt von kohlensaurem Magnesium mit gipshaltigem Wasser; denn $CaSO_4 + MgCO_3 = MgSO_4 + CaCO_3$.

Gewinnung. Wird ausser in Stassfurt, welches jährlich über 200,000 Ztr. in den Handel bringt, in den Mineralwasserfabriken gewonnen, welche Kohlensäure aus Magnesit und verdünnter Schwefelsäure darstellen.

Eigenschaften. Als Bittersalz, $MgSO_4 + 7\,H_2O$, krystallisiert es in grossen Säulen. 100 Teile Wasser von 0^0 lösen 25,7 und von 100^0 76 Teile $MgSO_4$.

Beim Erhitzen auf über 200^0 verliert das Bittersalz das Wasser. Eine Lösung von Kochsalz und Bittersalz gibt in der Frostkälte die Umsetzung $MgSO_4 + 2\,NaCl = MgCl_2 + Na_2SO_4$, welch letzteres zur Sodafabrikation dient.

Anwendung. Es wird in der Medizin, sowie zur Appretur der Baumwolle verwendet.

Magnesiumkarbonat, kohlensaures Magnesium, $MgCO_3$.

Vorkommen. Kommt vor als Magnesit und mit $CaCO_3$ als Dolomit und Bitterspat.

Darstellung. Die Lösungen der Magnesiumsalze geben durch Fällung mit Pottasche oder Soda die Magnesia alba (bekannt seit 1707) als basisches Salz.

Eigenschaften. Die Magnesia alba bildet ein sehr lockeres Pulver. Bei schwacher Glühhitze entlässt $MgCO_3$ die Kohlensäure; in Wasser ist $MgCO_3$ unlöslich; dagegen enthält mit Kohlensäure gesättigtes Wasser bis zu 9,6 g $MgCO_3$ im Liter gelöst.

Magnesiumammoniumphosphat, $Mg.NH_4.PO_4$.

Entsteht bei der Fällung eines Magnesium- und Ammoniaksalzes durch phosphorsaures Natrium, als ein in H_3N völlig unlöslicher, in Säuren leicht löslicher Niederschlag. Findet sich auch in den Harnsteinen. Durch Erhitzen entsteht $Mg_2P_2O_7$, pyrophosphorsaures Magnesium.

Magnesiumsilikat, kieselsaures Magnesium.

Findet sich in der Natur als:

Speckstein, $Mg_4Si_5O_{14}$, in fettglänzenden, derben Massen; dient zur Entfernung von Fettflecken, zum Vorzeichnen und zur Fabrikation von Gasbrennern.

Talk, $Mg_3Si_4O_{11} + H_2O$, in grünlich weissen, weichen Stücken; er wird seiner Geschmeidigkeit halber als friktionsvermindernde Maschinenschmiere verwendet.

Meerschaum, $Mg_2Si_3O_8 + 2H_2O$, findet sich in Kleinasien, und dient zur Herstellung der Pfeifenköpfe.

Serpentin, $Mg_3Si_2O_7 + 2H_2O$, wird seiner Härte halber zu Mörsern und Reibschalen verwendet, und seiner Feuerbeständigkeit halber zu Feuerungsanlagen.

Asbest, aus kieselsaurem Magnesium und Calcium bestehend, findet sich als Federweiss in faserigen Massen. Dient zur Anfertigung unverbrennlicher Dochte und Gewebe.

III. Gruppe. Die Metalle der Erden.

In diese Gruppe gehören: das wichtige Metall Aluminium, das seltenere Beryllium, und eine Reihe sehr seltener Metalle, wie Zirkonium, Yttrium, Lanthan, Cer, Didym u. s. w.

Das Aluminium kommt in den Verbindungen vor als sechswertiges Doppelatom Al_2.

Das Beryllium wird meistens als zweiwertig angenommen, und das Oxyd als $Be O$, während andere das Oxyd zu $Be_2 O_3$ und hiemit die Wertigkeit des Berylliums gleich der des Aluminiums setzen.

Bei den selteneren Metallen dieser Gruppe ist die Wertigkeit manchmal fraglich.

Aluminium, Al = 27,06.

Vorkommen. In der Natur kommt vor:

Krystallisierte Thonerde, $Al_2 O_3$; blau gefärbt als Saphir, rot als Rubin, gelb als Topas, unrein, eisenoxydhaltig als Korund, mit Kieselsäure und Eisenoxyd verunreinigt als Smirgel. Alle diese Körper zeigen grosse Härte.

Kieselsaure Thonerde. Mit anderen Silikaten im Feldspat, Gneis u. s. w. Durch Verwitterung der Feldspate entsteht der Thon, welcher wasserhaltiges, kieselsaures Aluminium ist. Der Alaungewinnung halber sind erwähnenswert Alaunstein, Alaunschiefer und Alaunerde.

Geschichtliches. Die Griechen bezeichneten die von den Römern alumen genannte Substanz mit στυπτηρία, welcher Name sich schon im 5. Jahrhundert v. Chr. findet. Im Kriege zwischen Mithridates und den Römern (87 v. Chr.) soll Archelaus einen hölzernen Turm durch Bestreichen mit alumen feuerfest gemacht haben. Plinius unterscheidet bereits mehrere Arten von alumen. Die Zusammensetzung des Alauns bewiesen 1797 Chaptal und Vauquelin. Das Metall zu isolieren, gelang Davy nicht, zuerst 1824 Oersted und sicher 1827 Wöhler.

Gewinnung. Es wird gewonnen durch Erhitzen von Natrium entweder in dem Dampf von Chloraluminium, oder mit Kryolith ($6 Na Fl + Al_2 Fl_6$) und Kochsalz.

Auch kann es erhalten werden durch Elektrolyse des Chloraluminiums bei Gegenwart von Kochsalz.

Eigenschaften. Es ist silberweiss, stark metallglänzend und sehr gut hämmerbar, so dass es zu dem feinsten Blattaluminium verarbeitet werden kann. Sein sp. G. ist 2,56. Es schmilzt bei 700^0 und oxydiert sich nicht beim Erhitzen, nur das Blattaluminium verbrennt plötzlich im Sauerstoff. Das Wasser wird vom Blattaluminium bei 100^0 zersetzt. Von Salpetersäure wird das Aluminium nicht angegriffen, dagegen durch

Schwefelsäure und Salzsäure. In Kali- und Natronlauge ist es löslich.

Es wird benützt zur Darstellung derselben Gegenstände, wie Silber, also von Schmucksachen, Löffeln u. s. w.

Nachweisung. Die löslichen Aluminiumsalze geben mit Kali- oder Natronlauge einen Niederschlag von $Al_2 H_6 O_6$, der im Überschuss der Lauge als thonerdesaures Kalium oder Natrium löslich ist, woraus jedoch Salmiak wieder $Al_2 H_6 O_6$ fällt. Ammoniak, Schwefelammonium und kohlensaures Ammonium fällen $Al_2 H_6 O_6$. Aus verdünnten Lösungen der essigsauren Thonerde fällt beim Kochen ein Niederschlag von basisch essigsaurer Thonerde. Mit Kobaltlösung befeuchtet und geglüht, zeigen die Aluminiumverbindungen eine schön blaue Färbung.

Aluminiumoxyd, Thonerde, $Al_2 O_3$.

Das natürliche Vorkommen ist schon erwähnt worden.

Künstlich erhält man dasselbe durch Glühen des Hydroxydes als ein weisses, amorphes Pulver. Es schmilzt im Knallgasgebläse und gibt beim Erkalten künstlichen Korund; in Wasser ist es unlöslich.

Aluminiumhydroxyd, $Al_2 H_6 O_6$.

Darstellung. Wird erhalten durch Fällung eines Aluminiumsalzes mit Ammoniak.

Eigenschaften. Es ist farblos, gallertartig, durchsichtig, in Wasser unlöslich, aber leicht löslich in Säuren, sowie in Kali- oder Natronlauge, indem es thonerdesaure Salze, sogen. Aluminate, bildet. Durch heftiges Glühen wird es wasserfreies Oxyd, das sich dann in Säuren nur sehr schwer löst. Aluminiumhydroxyd besitzt eine starke Anziehungskraft für organische Farbstoffe, so dass dieselben aus ihren Auflösungen als sogen. Lacke niedergeschlagen werden. Dasselbe ist eine schwache Base; die Salze reagieren sauer.

Aluminiumchlorid, Chloraluminium, $Al_2 Cl_6$.

Darstellung. Als Lösung wird es aus Thonerde und Salzsäure erhalten. Leitet man über ein Gemeng von $Al_2 O_3$ und Kohle in der Glühhitze Chlorgas, so bildet sich das flüchtige Chloraluminium.

Eigenschaften. Es ist weiss, krystallinisch und leicht flüchtig; die Dämpfe kondensieren sich bei 185°. An der Luft raucht es und zerfliesst, indem es leicht löslich in Wasser ist.

Aluminiumsulfat, schwefels. Aluminium, $Al_2 (SO_4)_3$.

Gewinnung. Es wird im grossen bereitet durch Auflösen von gebranntem und möglichst eisenfreiem Thon in Kammersäure. Aus der auf 20° B. konzentrierten Lösung wird mit Blutlaugensalz das Eisen gefällt, und dann dieselbe so eingedampft, dass sie beim Erkalten erstarrt, infolge dessen die schwefelsaure Thonerde in Gestalt von 1—2 Zoll dicken, festen, Alabaster ähnlichen Kuchen in den Handel kommt.

Eigenschaften. Aluminiumsulfat bildet eine weisse Masse, die leicht löslich ist, und sauer reagiert. Dient, vielfach verwendet, als Beizmittel in der Färberei.

Alaun, $K_2 SO_4 + Al_2 (SO_4)_3 + 24 H_2 O$.

Vermischt man Auflösungen von Aluminiumsulfat und Kaliumsulfat, so scheiden sich grosse Oktaeder von Alaun aus.

Das Al_2 des Alauns kann vertreten werden durch Fe_2, Cr_2, Mn_2 und das K durch Na oder $H_4 N$. Alle hiebei möglichen Kombinationen sind herstellbar.

Gewinnung des Alauns. In neuerer Zeit wird viel Alaun hergestellt, indem man die durch Auflösen von Thon in Schwefelsäure erhaltene Aluminiumsulfatlösung mit Stassfurter Kalisalzen versetzt.

Oder indem man der Lösung von Thon in Salzsäure Schönit und Kieserit zugibt, nach der Gleichung $Al_2 Cl_6 + K_2 SO_4 + 3 Mg SO_4 + 24 H_2 O = (K_2 SO_4 + Al_2 (SO_4)_3 + 24 H_2 O) + 3 Mg Cl_2$.

In den Alaunwerken wird der Alaun im grossen gewonnen aus:

1. Alaunstein,
2. Alaunschiefer,
3. Alaunerde.

Nur das erstere Material enthält bereits alles zur Alaunbildung Nötige; die beiden letzteren dagegen nicht.

ad 1. Der Alunit kommt vor in Tolfa im Kirchenstaat und enthält 35—38 Proz. SO_3, 35—40 $Al_2 O_3$, 8—10 $K_2 O$ und 12—15 Proz. $H_2 O$.

Dieser Alunit bildet, mit Kieselerde gemengt, eine eigene Felsart, den Alaunstein oder Alaunfels. Ausser in Tolfa kommt dieser vor in der Auvergne, in Ungarn, bei Neapel u. s. w. Der Alaunfels enthält 1/4 bis zu 1/2 kieselige Gemenge.

Der Alaunstein wird 5—5 1/2 Stunden lang in Öfen, ähnlich den Gipsöfen gebrannt, bis SO_3 zu entweichen beginnt; dann wird derselbe 3—4 Monate lang in Haufen unter Befeuchten mit Wasser der Verwitterung preisgegeben, bis er sich in einen zarten Schlamm verwandelt. Darauf wird derselbe mit warmem Wasser ausgelaugt, die Lösung bis zum sp. G. 1,114 eingedampft und

krystallisieren gelassen. Dieser sogenannte römische Alaun krystallisiert in Würfeln von rötlicher Farbe.

ad 2. Alaunschiefer heisst ein von organischen Stoffen oder Kohle, sowie von Schwefelkies durchdrungener Thonschiefer. Er findet sich in Norwegen und Schweden, in England, Schottland, Belgien, am Harz, in Thüringen, Westfalen u. s. w.

Derselbe enthält einen noch mehr oder weniger zersetzten Feldspat führenden Thon, und gibt an Wasser nichts lösliches ab. Manche dieser Kohle haltenden Schiefer entwickeln bei der Verwitterung an der Luft eine so hohe Temperatur, dass sie sich entzünden, und ihre Zersetzung durch die Hitze der verbrennenden Kohle erfolgt. Die Schiefer, welche zu schwierig verwittern, werden zuvor künstlich erwärmt, d. h. geröstet. Der Schwefelkies, $Fe S_2$, oxydiert sich bei der Verwitterung nach der Gleichung

$$Fe S_2 + 7 O + H_2 O = Fe S O_4 + H_2 S O_4.$$

Diese freie Schwefelsäure gibt mit dem vorhandenen Thon, dem kieselsauren Aluminium, schwefelsaures Aluminium; aber auch der Eisenvitriol wirkt allmählich ein, indem er übergeht in basisch schwefelsaures Eisenoxyd unter Abgabe von Schwefelsäure.

Die Röstung dauert 1 bis $1^1/_2$ Jahre. Die gerösteten Erze enthalten ungefähr zu $^3/_4$ unlösliche und zu $^1/_4$ lösliche Teile. Die letzteren werden durch Auslaugen gewonnen und enthalten hauptsächlich Aluminium- und Eisensulfat.

ad 3. Alaunerde hat eine ähnliche Zusammensetzung wie der Alaunschiefer, enthält jedoch nicht Steinkohle, sondern Braunkohle. Sie findet sich in der norddeutschen Ebene zwischen Oder und Elbe, und bildet Flöze von bedeutender Mächtigkeit; ihre Farbe ist grauschwarz bis glänzend schwarz. Die Alaunerde enthält Thon, Schwefeleisen, freien Schwefel und bedeutende Mengen organischer Stoffe. Dieselbe lässt man gegen $^1/_2$ Jahr lang verwittern, ohne dass die Erze zur Entzündung kommen; dann werden sie zum erstenmale ausgelaugt. Darauf folgen noch zwei Auslaugungen in Zwischenräumen von je 1 Jahr. Die dichteren Stücke werden darnach geröstet und bleiben noch 1 Jahr liegen.

Die aus Alaunschiefer und Erde erhaltenen Laugen bestehen somit aus Aluminium- und Eisensulfat. Zur Konzentration dieser Laugen dienen am besten Flammenöfen, deren Sohle aus Ziegeln mit einem Mörtel von Alaunschieferasche besteht, und bei welchen die Feuergase über die Flüssigkeit streichen; eiserne Pfannen werden zu stark angegriffen. Die auf 1,4 sp. G. konzentrierte Lösung lässt man erkalten, wobei Eisenvitriol sich ausscheidet, da derselbe in kaltem Wasser viel schwieriger löslich ist, als Aluminiumsulfat. Da letzteres nicht durch Auskrystallisieren gewonnen werden kann, so stellt man den krystallisierbaren Alaun her, indem zur konzentrierten Lösung des Aluminiumsulfats am besten ein Gemeng von $K_2 S O_4$ und $K Cl$ (Stassfurter Salze), das in heissem Wasser gelöst worden ist, zugesetzt wird, wobei unter Umrühren in den sogen. Mehlkästen das Alaunmehl sich ausscheidet, während die Eisensalze in der Mutterlauge verbleiben. Das gewaschene Alaunmehl wird in heissem Wasser gelöst, und durch Erkalten Alaunkrystalle gewonnen.

Eigenschaften. Der Alaun krystallisiert in Oktaedern; er schmeckt süss, zusammenziehend, und reagiert stark sauer. Bei 0° lösen 100 Teile Wasser 3,9 und bei 100° 357,5 Teile krystallisierten Alaun.

Beim Erwärmen auf 100° verliert er langsam sein Krystallwasser und hinterlässt eine poröse Masse, den gebrannten Alaun; bei über 180° zersetzt sich das Aluminiumsulfat desselben.

Anwendung. Der Alaun dient besonders als Beizmittel in der Färberei, da er mit den Farbstoffen unlösliche Verbindungen eingeht. Zur Weissgerberei verwendet man eine Lösung von Alaun und Kochsalz. In der Papierfabrikation dient er zum Niederschlagen des Harzes, um das Fliessen des Papiers zu verhindern.

Den sogen. neutralen Alaun erhält man, indem man zu einer Alaunlösung Pottasche zusetzt bis zu dem Punkt, wo ein bleibender Niederschlag eintritt. Derselbe ist eigentlich basischer Alaun von der Zusammensetzung $K_2 S O_4 + Al_2 (S O_4)_3 + 2 Al_2 H_6 O_6$; er krystallisiert in Würfeln und heisst deshalb auch kubischer Alaun. Er dient als Beizmittel für solche empfindliche Farben, welche die stark saure Reaktion des gewöhnlichen Alauns nicht ohne Schaden vertragen.

Ammoniakalaun, $(N H_4)_2 S O_4 + Al_2 (S O_4)_3 + 24 H_2 O$.

Derselbe wird erhalten durch Vermischen einer Lösung von Aluminiumsulfat mit Ammoniumsulfat. Er verhält sich wesentlich wie der Kaliumalaun. 100 Teile Wasser von 0° lösen 5,2 und von 100° 422 Teile desselben.

Natronalaun, $Na_2 S O_4 + Al_2 (S O_4)_3 + 24 H_2 O$.

Entsteht aus einer Lösung von Natriumsulfat und Aluminiumsulfat. Er ist in Wasser leicht löslich und krystallisiert schlecht.

Aluminiumsilikat, kiesels. Aluminium.

Hieher gehören sehr viele Mineralien, besonders der Feldspat, welcher Kalium-Aluminiumsilikat oder Natrium-Aluminiumsilikat ist. Ersteres heisst Orthoklas, letzteres Albit. Der Feldspat bildet den Hauptbestandteil im Granit und Gneis. Er zersetzt sich durch Verwitterung unter Ausscheidung von kieselsaurem Aluminium, sogen. Thon. Der Glimmer enthält Aluminiumsilikat, verbunden mit den Silikaten von Kalium, Natrium, Lithium oder Magnesium, ausgezeichnet durch seine Spaltbarkeit und perlmutterähnlichen Glanz. Silikate von Alu-

minium und Calcium heissen Zeolithe, von Aluminium und Magnesium Seifenstein.

Lasurstein ist ein Silikat von $2 SiO_2 + Na_2O + Al_2O_3 +$ Schwefelnatrium, Kalk und Schwefel. Er findet sich in Sibirien, China, Thibet u. s. w. und erweist sich unter dem Mikroskop als ein körniges Gemeng von farblosen und von intensiv blau gefärbten Teilen. Er dient als Schmuckstein. Früher wurde daraus Ultramarin hergestellt.

Ultramarin.

Dasselbe ist eine künstliche Nachahmung des natürlichen Lasursteins, welcher besteht aus etwa 45 Proz. SiO_2, 30 Proz. Al_2O_3, 10 Proz. Na_2O, bis zu 3,9 Proz. Schwefel, dazu noch aus Kalk, Eisen, Schwefelsäure u. s. w.

Übrigens ist seine Zusammensetzung eine wechselnde. Mit Säure übergossen, entwickelt der Lasurstein H_2S und verliert seine blaue Farbe.

Geschichtliches. Der Name Lasur soll aus dem Persischen stammen; im 6. Jahrhundert gebraucht Leontius die Bezeichnung λαζούριον für eine blaue Farbe. Aus Lasurstein wird schon im 11. Jahrhundert eine blaue Farbe bereitet, und, da sie über das Meer nach Europa kam, azurrum ultramarinum genannt. Das künstliche Ultramarin wurde von Guimet in Frankreich und 1827 von Gmelin in Deutschland zuerst dargestellt.

Darstellung. Zum Sulfatultramarin verwendet man auf 100 Teile reinen Porzellanthons 108 Natriumsulfat und 12 Kohle, und erhitzt ein solches Gemeng in Chamottetiegeln anhaltend auf helle Rotglut bei möglichstem Ausschluss von Luftzutritt, wodurch man ein grünes Ultramarin erhält. Dasselbe besteht im Durchschnitt aus 37,5 SiO_2; 31,6 Al_2O_3; 18,9 Na; 6,7 S; 5,2 O; es geht ins Blaue über durch Austritt von Na, während das Verhältnis von S : O : SiO_2 : Al_2O_3 gleichbleibt, so dass von 18,9 Na des grünen etwa 16 im blauen verbleiben. Das grüne wird durch Rösten mit Schwefel bei niederer Temperatur in Cylindern oder auf Herden in blaues verwandelt, welches ausgelaugt und getrocknet wird.

Die schönsten rein blauen Sorten des Handels zeigen eine ziemlich konstante Zusammensetzung von etwa 17 Na, 16 Al, 18 Si, 8 S, 41 O; sie würden entsprechen der Formel $2 (Na_2Al_2Si_2O_8) + Na_2S_2$.

Sodaultramarin erhält man aus 100 Teilen Thon, 100 Soda, 12 Kohle und 60 Schwefel. Das daraus gewonnene grüne Ultramarin zieht begierig Sauerstoff an, und wird dann beim Erkalten blau; mit Schwefel geröstet wird es dunkler als das Sulfatultramarin.

Behandelt man blaues oder grünes Ultramarin bei erhöhter Temperatur mit Chlor und Wasserdampf, so entsteht zunächst violettes; letzteres wird durch Einwirkung von Säuredämpfen (salzsaure oder salpetersaure) bei 130° rot.

Das gewöhnliche Ultramarin ist tief blau, unlöslich in Wasser, beständig gegen Alkalien; es wird aber von Säuren unter Entwicklung von H_2S zersetzt. Es verträgt Rotglut, bei höherer Temperatur wird es hellblau.

Deutschland produziert jährlich gegen 7 Mill., Europa über 10 Mill. kg.

Thon.

Wie schon bei Aluminiumsilikat erwähnt, ist der Thon ein durch Verwitterung entstandenes Zersetzungsprodukt von Feldspat, Glimmer u. s. w.. Derselbe ist wasserhaltige, kieselsaure Thonerde; er ist entweder fett und frei von Beimengungen, und heisst dann Kaolin (vom chinesischen Kao-ling), Porzellanthon und Walkerde, oder mager, mit Sand, Eisenoxyd u. s. w. verunreinigt, und heisst dann Lehm, Letten, oder wenn er viel $CaCO_3$ enthält, Mergel.

Der Thon saugt begierig Wasser auf und bildet dann eine plastische Masse, die beim Trocknen schwindet und in der Hitze hart und klingend wird.

Der Thon ist ein sekundäres Produkt, und kann nach der Zersetzung am Orte seiner Entstehung geblieben sein; er bildet dann den reinen weissen Porzellanthon (Kaolin); oder er kann durch Wasserfluten mit anderen Substanzen fortgeschwemmt worden sein, und hat sich dann bei Ruhe aus dem Wasser abgesetzt; er bildet, je nachdem er weniger oder mehr Verunreinigungen zeigt, den Fayence-, Pfeifen-, Töpfer- und Ziegel-Thon. In der Hitze ist der reine Thon sehr schwer, bei Gegenwart von Kalk, Magnesia, Eisenoxyd u. s. w. dagegen weit leichter schmelzbar.

Thonwaren.

Dieselben lassen sich einteilen

1) in dichte, halbverglaste, Wasser nicht aufsaugende,

2) in poröse, gesinterte, Wasser aufsaugende Waren.

Zu den ersteren gehören das Porzellan und das Steinzeug; zu den letzteren Fayence oder Halbporzellan, das Steingut, die ordinären Töpferwaren, die Ziegel u. s. w.

Porzellan.

Dasselbe wurde schon frühzeitig von den Chinesen verfertigt. In Europa

erfand 1703 Böttger das Steinzeug und dann das weisse Porzellan, worauf 1710 die Porzellanfabrik zu Meissen angelegt wurde; 1721 folgte die zu Wien, 1744 die zu Fürstenberg bei Braunschweig, 1760 die zu Berlin u. s. w.

Da der reine Porzellanthon oder Kaolin selbst im heftigsten Feuer nur wenig sintert, so erhält er einen schmelzbaren Zusatz, meistens von Feldspat und auch von kalkhaltigem Sand. Die Berliner Fabrik verwendet 76 Kaolin und 24 Feldspat. Die geformten und an der Luft getrockneten Gegenstände werden vorgeglüht, dann in die Glasurmasse, welche eine Milch von in Wasser verteiltem, feinstem Feldspatpulver ist, eingetaucht und, in feuerfesten Kapseln eingeschlossen, bei Weissglut im Porzellanofen gar gebrannt. Das Porzellan saugt an der Bruchfläche Wasser nicht auf.

Steinzeug. Dasselbe wird aus einem gegen 50 Proz. Flussmittel haltigen, weniger reinen Thon verfertigt, welcher leichter schmilzt, und deshalb bei niedrigerer Temperatur, als die des Porzellanofens ist, gebrannt wird. Durch Einstreuen von Salz in den Ofen wird die Glasur erzeugt.

Fayence. Für die feineren Waren nimmt man plastischen Thon mit gemahlenem Quarz oder Feuerstein, so dass 3 Teile SiO_2 auf 1 Teil Al_2O_3 treffen. Dieselben werden zuerst stark und, da sie nicht wasserdicht sind, hierauf noch schwach mit der Glasurmasse gebrannt, welche aus Feldspat, Sand, Bleioxyd, Borax u. s. w. besteht.

Töpferwaren. Sie werden aus Eisen haltigem Thon verfertigt und mit einer Bleiglasur versehen.

Ziegel. Dazu dient der unreinste Thon; bei zu hoher Temperatur gelangen dieselben in ein teilweises Schmelzen, und binden dann den Mörtel schlecht.

Feuerfeste Steine. Dieselben werden, da sie nicht schmelzen dürfen, aus Kapselthon, frei von Feldspat u. s. w., unter Zusatz von grob pulverisierten, gebrannten Kapseln dargestellt, und heissen Chamottesteine.

Hydraulischer Kalk, Zement.

Zement heissen alle Körper, deren Zusatz den Kalkmörtel befähigt, unter Wasser zu erhärten. Später übertrug man diese Bezeichnung auf jeden unter Wasser erhärtenden, also hydraulischen Mörtel.

Die hydraulischen Mörtel lassen sich in drei Hauptklassen einteilen:

I. Natürliche Zemente, wie Puzzolane, Trass u. s. w. Dieselben geben

ungebrannt, obwohl sie allein nicht erhärten, im feingemahlenen Zustand dem Kalkbrei zugesetzt, einen langsam, aber fest erhärtenden Mörtel.

II. Natürliche hydraulische Kalke, welche zergliedert werden können
 a) in eigentlichen hydraulischen Kalk und
 b) in sogen. Romanzement.

Der eigentliche hydraulische Kalk löscht sich nach dem Brennen auch in festen Stücken mit Wasser zu Kalkpulver oder Brei unter bedeutender Temperaturerhöhung und erhärtet nach einiger Zeit im Wasser.

Vom Romanzement löschen sich die Stücke nach dem Brennen nicht mit Wasser, sondern müssen zuvor gemahlen werden. Als Pulver jedoch erhärten sie nach kurzer Zeit mit Wasser.

III. Künstlicher hydraulischer Kalk, sogen. Portlandzement oder künstlicher Zement. Derselbe ist ein künstliches Gemisch von Thon und Kalk, das bis zur Sinterung gebrannt wurde. Er zeichnet sich aus durch sein hohes sp. Gewicht.

I. Puzzolane, Trass u. s. w.

Das bei Puzzuoli nächst Neapel vorkommende Gestein wurde schon von den Römern zu Wasserbauten verwendet. Dasselbe besitzt eine dunkelbraune, das minder gute eine hellere, gelbe Farbe. Von diesen Gesteinen enthalten einige unter 30 Proz. in Salzsäure lösliche Bestandteile, andere 40—60; sie finden sich am Vesuv, bei Rom, auch in Frankreich u. s. w. In Deutschland findet sich bei Bonn, im Brohltale bei Neuwied und Andernach ein schon den Römern bekannter Tuffstein, der gemahlen den Namen Trass führt. Seit 1682 wird derselbe zu hydraulischem Mörtel verwendet. Dieser Tuffstein hat die Härte eines guten Ziegels, ist porös und gelblich grau; er zeigt eine den Puzzolanen ähnliche Zusammensetzung. Er ist wasserhaltig und erhärtet nach dem Erhitzen nicht mehr mit Kalkbrei. Zum Gebrauch versetzt man das Trasspulver mit $^1/_2$—1 Vol. Kalkbrei. Ähnlich ist auch die auf der griechischen Insel Santorin vorkommende Santorinerde, welche jedoch mehr amorphe Kieselsäure enthält, und mit Säuren weniger leicht zersetzbar ist.

II. Natürliche hydraulische Kalke.

Löschen sich dieselben nach dem Brennen in festen Stücken mit Wasser zu Pulver oder Brei unter starker Wärmeentwicklung, so nennt man sie hydraulischen Kalk, wenn nicht, so müssen sie zuvor gemahlen werden; dieses Pulver heisst dann Romanzement. Letzterer hat ein sp. G. von $2^1/_2$—3.

Der Erbauer des berühmten Edystone Leuchtturms, Smeaton, fand 1793, dass alle Kalke, welche nach dem Behandeln mit Säuren thonige Rückstände hinterlassen, nach dem Brennen unter Wasser zu erhärten vermögen. In England stellte 1796 Parker durch Brennen der Kalknieren, die sich in der Thonschichte an den Ufern der Themse finden, einen in Wasser erhärtenden Zement dar; derselbe erhielt den Namen Romanzement. Diese Kalknieren enthalten 76—80 Proz. in HCl lösliche Bestandteile, worunter 52—69 $CaCO_3$, und 20—24 unlösliche, worunter 16—17 SiO_2 und $2^1/_2$—$4^1/_3$ Al_2O_3.

Fuchs in München war 1830 der erste, welcher durch seine bahnbrechen-

den Untersuchungen die Bedingungen zur richtigen Herstellung von Zement feststellte. Derselbe wies auf die im bayerischen Gebirge und in Tirol in ungeheueren Massen vorkommenden Mergellager hin, zur Gewinnung von hydraulischem Mörtel. Solche Mergel enthalten 10—30, am besten 20—25, in HCl unlösliche, thonige Bestandteile und 60—75 Proz. $CaCO_3$, $MgCO_3$, Eisenoxyd u. s. w.

Das Brennen geschieht in Schachtöfen mit ununterbrochenem Betrieb mittelst Steinkohle und Coaks. Die Hitze muss so sein, dass die Kohlensäure aus $CaCO_3$ ausgetrieben wird, jedoch ohne dass das Material zusammensintert. Der gebildete Ätzkalk wirkt in der Hitze als starke Base aufschliessend auf SiO_2 und Thon, ähnlich wie KHO oder $NaHO$ auch aufschliessend auf SiO_2 einwirken, so dass auf Säurezusatz sich die voluminöse, wasserhaltige Kieselsäure ausscheidet. Einen unter Wasser rasch erhärtenden Mörtel geben auch dolomitische Kalke, wenn sie so gebrannt werden, dass nur die CO_2 des $MgCO_3$ entweicht.

III. Künstlicher hydraulischer Kalk, Portlandzement.

Der Name Portlandzement rührt her von dem in England zu Bauten viel verwendeten Portlandstone, weil der Portlandzement die gleiche Härte annehmen kann.

Der Portlandzement wird erhalten durch Glühen eines Gemenges von $CaCO_3$ mit Thon. Ersterer wird nicht als dichter Kalkstein verwendet, sondern als Mergelerde, Kreide, Tuff u. s. w.; letzterer soll gleichmässig sein, und etwa 60—68 Proz. SiO_2 und $11^1/_2$—20 Al_2O_3 enthalten, wozu noch viel Fe_2O_3, sowie CaO, MgO, K_2O u. s. w. kommen sollen.

Auch einige natürlich vorkommende Kalksteine (Mergel) eignen sich zur Gewinnung von Portlandzement, wie z. B. der von Perlmoos bei Kufstein, welcher $78^1/_4$ Proz. in HCl lösliche Bestandteile enthält.

Die Materialien werden je nach Qualität gemengt (etwa 30 Teile Thon auf 100 $CaCO_3$), innigst gemischt und in Form von Ziegeln gebracht. Zum Brennen dienen Öfen teils mit unterbrochenem, teils, wie in neuerer Zeit immer mehr, mit ununterbrochenem Betrieb. Der Brand eines kleinen Ofens ersterer Art dauert gegen 24, der eines grösseren 30—40 Stunden. Die besser eingerichteten Portlandzementfabriken bedienen sich jetzt immer mehr der Ringöfen, bei welchen nur $^1/_2$—$^3/_4$ an Brennmaterial im Vergleich zum Schachtofen nötig is. Die zur Erzeugung von Portlandzement erforderliche Temperatur ist helle Weissglut, wobei derselbe sintert und eine graugrüne Farbe annimmt. Nach dem Brennen erfolgt das Pulverisieren desselben.

Der Portlandzement ist hellgrau bis dunkelgrau und hat ein hohes sp. G., nämlich 3,1—3,2.

Statistisches. Im deutschen Reich betrug 1883/84 die Ausfuhr an Zement 6.684.000 Zentner, die Einfuhr 886.000 Ztr.

Theorie der Erhärtung des Zements. Der Zement, mit Wasser angemacht, bindet chemisch Wasser, z. B. der Portlandzement $11^1/_2$—20 Proz. Günstig ist für das Erhärten kohlensäurehaltiges Wasser, wodurch sich $CaCO_3$ bildet, so dass erhärteter Zement 12—18 Proz. CO_2 enthalten kann. Der bei der Erhärtung des hydraulischen Mörtels vor sich gehende chemische Prozess ist zuerst von Fuchs in München 1829 erklärt worden. Derselbe wies nach, dass die Erhärtung durch Entstehen einer Verbindung der aufgeschlossenen

Kieselsäure mit CaH_2O_2 unter Aufnahme von Wasser erfolgt; er zeigte, dass die aus Wasserglas gefällte, aufgeschlossene Kieselsäure mit Kalkbrei nach einigen Wochen erhärtet, sowie ähnlich die amorphe SiO_2 im Opal, wenn auch erst nach längerer Zeit, aber zu einem sehr konsistenten Produkt; während die krystallisierte SiO_2 im Quarz und Bergkrystall mit Kalkbrei nicht erhärtet. Die Stelle von SiO_2 können auch Silikate, namentlich Thone, vertreten; der beim Brennen gebildete Kalk schliesst dieselben auf, so dass alle hydraulischen Mörtel mit Salzsäure gallertartige Kieselsäure ausscheiden.

Beim Erhärten des hydraulischen Mörtels kann man (nach Feichtinger) drei Momente annehmen, 1) die Aufnahme von Wasser, 2) die Verbindung der Kieselsäure und der Silikate mit dem entstandenen CaH_2O_2, 3) die Aufnahme von Kohlensäure. Durch das erste Moment erfolgt das Anziehen, durch das zweite und dritte die Festigkeit und Härte.

Von anderer Seite wird dem Calciumaluminat, $Al_2O_3 . 2CaO$, und dem Eisenoxydkalk, das der Zement enthalten soll, eine Rolle beim Erhärten durch Aufnahme von Wasser beigelegt.

Beryllium, Be = 9,1.

Vorkommen. Der Beryll ist $Be_2Al_2Si_6O_{18}$ und bildet grosse, hexagonale Säulen; die schön grünen und glatten Säulen heissen Smaragd. Dieser bekannte Edelstein findet sich in Peru, die Berylle in Sibirien u. s. w.

Geschichtliches. Die Beryllerde wurde 1798 durch Vauquelin entdeckt; das Metall erhielt 1828 Wöhler.

Darstellung und Eigenschaften. Durch Schmelzen von $BeCl_2$ mit K oder Na. Es ist weiss, hämmerbar, von 2,1 sp. G.

Nachweisung. Kohlensaures Ammonium gibt einen Niederschlag, der im Überschuss des Fällungsmittels leicht löslich ist, zum Unterschiede von der Thonerde; auch bildet $BeSO_4$ mit K_2SO_4 keinen Alaun. Mit Kobaltlösung befeuchtet und geglüht, liefert eine Berylliumverbindung eine graue Masse, während Aluminiumverbindungen dadurch blau gefärbt werden.

Verbindungen. Dieselben haben keine grössere Wichtigkeit. Das Oxyd wird meistens als BeO angenommen, von einigen jedoch auch als Be_2O_3; im ersteren Falle wird Beryllium als zweiwertig mit dem Atomgewicht 9,1, im letzteren das Doppelatom Be_2 als sechswertig mit dem Atomgewicht 13,65 gesetzt.

Die übrigen seltenen Metalle der Erden haben kein allgemeineres Interesse, da sie selten und in geringen Mengen in der Natur sich vorfinden.

IV. Gruppe. Die Erzmetalle.

A. Unedle Metalle.

Die wichtigen Metalle Eisen, Mangan, Kobalt, Nickel und Chrom zeigen insoferne eine Analogie in ihren Verbindungen, als in denselben teils das zweiwertige Atom, teils

das sechswertige Doppelatom dieser Metalle auftritt. In den Oxydulen und den damit korrespondierenden Verbindungen findet sich das zweiwertige Atom, während in den Oxyden und den hiemit analogen Verbindungen das sechswertige Doppelatom auftritt.

(Früher rechnete man auch hiezu das Uran, dessen Atom jedoch gegenwärtig für sechswertig und doppelt so gross wie ehemals angenommen wird; übrigens lässt sich auch das Chrom dem Uran beizählen in einer Gruppe mit Molybdän und Wolfram.) Die erwähnte Untergruppe nennt man auch häufig die Mangan- oder Eisengruppe.

Eisen, Fe = 56,04.

Vorkommen. Kommt vor als meteorisches Eisen; die Verbindungen, wie Eisenoxyd, kohlensaures Eisen, Schwefeleisen u. s. w. sind sehr verbreitet in der Natur.

Geschichtliches. Die Kenntnis des Eisens scheint von Asien ausgegangen zu sein. Die Ägypter gebrauchten schon lange vor Moses eiserne Werkzeuge; auch die Eisenschmelzerei war ihnen bekannt.

Die ältesten Apparate zur Eisenerzeugung waren Herde oder Gruben unter Anwendung einfacher Gebläse, wie sie jetzt noch bei einigen Völkern von niederer Kulturstufe getroffen werden.

Im 15. Jahrhundert kammen die Hochöfen auf, durch welche es erst ermöglicht wurde, schmelzbares Roheisen im ununterbrochenen Betrieb zu erzeugen. Dieselben verbreiteten sich von Elsass und dem Niederrhein aus.

Die Zementstahlfabrikation kommt Ende des 17. Jahrhunderts in den Niederlanden und Frankreich auf.

Der Puddelprozess zur Gewinnung von Schmiedeisen wird 1784 erfunden und kommt seit 1818 in Anwendung.

1855 wird der wichtige Bessemerprozess eingeführt zur Gewinnung von Stahl und schmiedbarem Eisen; 1865 der Siemens-Martinprozess zur Gewinnung von Flusstahl; 1878 der basische Bessemerprozess nach Thomas-Gilchrist zur Entfernung des Phosphors aus dem Stahl.

Die hüttenmännische Gewinnung des Eisens.

Chemisch reines Eisen wird in der Technik nie verwendet, sondern Eisensorten mit verschiedenen Beimengungen, wie ganz besonders von Kohlenstoff, dann noch von Silicium, Phosphor, Schwefel, Mangan u. s. w. Dieselben bedingen die Natur des Eisens.

Am wenigsten von diesen Beimengungen enthält das Stab- oder Schmiedeisen mit 0,1—0,5 Proz. C., dann kommt der Stahl mit 0,6—1,5 Proz. C und schliesslich das Roheisen mit bis zu 6 Proz. C.

Schmied- oder Stabeisen heisst solches, welches weich, schmiedbar, schweissbar und in der gewöhnlichen Ofenfeuerung nicht schmelzbar ist, und, erhitzt und plötzlich abgekühlt, nicht wesentlich an Härte und Elasticität zunimmt.

Stahl nennt man ein solches Eisenprodukt, das schmiedbar, schweissbar, dehnbar und schmelzbar ist, und, plötzlich abgekühlt, an Härte und Elasticität zunimmt.

Roheisen heisst die leicht schmelzbare, nicht schmiedbare, nicht schweissbare, unelastische Eisenart.

Früher glaubte man durch die erwähnten Grenzzahlen für den Kohlenstoffgehalt alle Eisensorten in diese drei Hauptklassen einteilen zu können. Seitdem aber die neueren Stahlsorten, wie Bessemerstahl und Siemens-Martinstahl, bekannt sind, reicht diese Einteilung nicht mehr aus. So enthält z. B. bester Bessemerstahl nur 0,1 bis 0,2 Proz. C, dafür aber Si, P, Mn u. s. w. Nach der alten Einteilung müsste er, dem Kohlenstoffgehalt nach, für Schmiedeeisen erklärt werden, obgleich er alle charakteristischen Eigenschaften des Stahls besitzt. Eine internationale Kommission zu Philadelphia hat 1876 folgende Einteilung und Nomenklatur aufgestellt.

I. Leicht schmelzbar, nicht schmiedbar. Roheisen.		II. Schmiedbar, schwer schmelzbar. Schmiedbares Eisen.			
		in flüssigem Zustand erhalten. Flusseisen.		im nichtflüssigen Zustand erhalten. Schweisseisen.	
mit Graphit.	mit amorphem Kohlenstoff.	härtbar.	nicht härtbar.	härtbar.	nicht härtbar.
Graues Roheisen; wie Gusseisen	Weisses Roheisen; wie Spiegeleisen, Weisseisen, blumige Flossen, abgeschrecktes Weisseisen.	Flusstahl; wie Bessemer-Stahl Siemens-Martin ,, Guss- ,, Wootz ,,	Flusschmiedeisen oder kurz Flusseisen; wie Bessemer-Eisen Siemens-Martin ,,	Schweissstahl; wie Renn-Stahl Herd- ,, Frisch- ,, Puddel- ,, Zement- ,, Gärb- ,,	Schweissschmiedeisen oder kurz Schweisseisen; wie Renn-Eisen Herd- ,, Frisch- ,, Puddel- ,,

Roheisen.

Dasselbe enthält am meisten C, Si, u. s. w. von allen Eisensorten. Nach der Farbe am frischen Bruch unterscheidet man zwei Hauptarten desselben, 1) weisses Roheisen.
2) graues ,,

Weisses Roheisen.

Dasselbe enthält den Kohlenstoff chemisch gebunden, so dass beim Auflösen desselben in Salzsäure der C als Kohlenwasserstoffgas entweicht. Wird weisses, bei hoher Temperatur geschmolzenes Roheisen langsam abgekühlt, so verwandelt es sich unter Ausscheidung von krystallinischem C, sogen. Graphit, in graues Roheisen; bei rascher Abkühlung verändert es sich wenig. Die an C reichste Sorte heisst Spiegeleisen; letzteres ist so hart, dass es von der Feile nicht angegriffen wird. Es entsteht,

bis zu 6 Proz. C haltig, wenn leicht reduzierbare, reine Eisenerze Gelegenheit fanden, im Hochofen sich mit C zu sättigen; wenn nicht, so entstehen blumige, strahlige oder luckige Flossen mit 4 bis $2^1/_2$ Proz. C. Das weisse Roheisen schmilzt leichter als das graue, erstarrt schnell, aber mit stumpfen Ecken und konkaver Oberfläche, so dass es beim Giessen die Form schlecht ausfüllt.

Graues Roheisen.

Dasselbe enthält sowohl gebundenen als auch krystallinischen C, den Graphit, welcher beim Auflösen des Eisens in Salzsäure als schwarzes Pulver zurückbleibt.

Je dunkler die Farbe des Eisens ist, desto mehr enthält es Graphit. Wird graues Roheisen geschmolzen und plötzlich abgekühlt, so geht es in abgeschrecktes Weisseisen über, da der C keine Zeit fand, sich krystallinisch zu lagern; langsam abgekühlt, verändert es sich nur wenig. Es erstarrt langsamer als weisses und füllt die Form gut aus, weshalb es als Gusseisen dient.

Halbiertes Roheisen.

Ist graues Roheisen vorherrschend, so heisst es schwach halbiert, wenn weisses, stark halbiert. Dasselbe hat eine besondere Festigkeit. Giesst man graues Roheisen in feuchte Sand- oder kalte eiserne Formen, so schreckt die Oberfläche des Gusses ab in das harte, weisse Roheisen. Dieser sogen. Schalenguss dient für Walzen, Wagenräder, Hartgeschosse u. s. w., wo grosse Härte der Oberfläche erwünscht ist.

Die Bestandteile des Roheisens.

C beträgt bis zu 6 Proz. im Roheisen; je höher die Temperatur im Hochofen war, desto mehr C findet sich im Eisen. Derselbe stammt vom Brennmaterial her.

Si. Je höher die Temperatur war, desto mehr Si enthält das Roheisen; weisses weniger als graues; letzteres gewöhnlich 1 bis 3 Proz. Viel Si schadet der Festigkeit des Eisens; das Si stammt vom $Si\,O_2$ der Erze.

S. Das Roheisen soll nicht über $^1/_2$ Proz. S enthalten; derselbe stammt aus den Erzen und dem Brennmaterial. Kalkhaltige Zuschläge im Hochofen vermindern den Schwefelgehalt, so dass selbst die gerösteten Pyrite der Schwefelsäurefabriken jetzt auf Roheisen verarbeitet werden können.

P. Das Roheisen wird dadurch dünnflüssig, spröd, aber zur Gewinnung von Stahl und Schmiedeisen unbrauchbar. P stammt aus der Phosphorsäure der Erze.

Krupp (1878) entphosphort das Roheisen nach dem Schmelzen in rotierenden Öfen mit basischem, aus Eisen- und Mangan-Oxyden bestehendem Futter, wodurch der zu Phosphorsäure oxydierte Phosphor in die Schlacke geht; 100 Ztr. Roheisen sind in 5—15 Minuten entphosphort. Gegenwärtig wird basisches Futter, aus Dolomit und Teer bestehend, dazu verwendet.

Mn. Da die Eisenerze häufig von Manganerzen begleitet sind, so geht oft viel Mn in das Roheisen ein; in neuerer Zeit stellt man solches Ferromangan, mit bis zu 80 Proz. Mn, aus Gemengen von Mangan- und Eisen-Erzen durch hohe Temperatur und Kalkzuschlag her.

Auch As, Ti, W, Cr, Cu, Al, Ca, Mg u. s. w. können noch in das Roheisen eingehen.

Die Eisenerze.

Von dem natürlichen Schwefeleisen werden die Kiesabbrände der Schwefelsäurefabriken, welche noch etwa $2^1/_2$ Proz. S enthalten, jetzt teilweise zur Eisengewinnung benützt, da dieselben bei Zusatz von Kalk und manganhaltigen Zuschlägen im Hochofen ein für das Bessemern gut geeignetes, P-freies Roheisen liefern.

Als eigentliche Eisenerze dienen:

Der Magneteisenstein, Fe_3O_4. Derselbe bildet schöne Oktaeder; kommt dicht im Urgebirge vor. Findet sich in Schweden, Norwegen, im Ural u. s. w.

Der Eisenglanz, Fe_2O_3. Die Krystalle sind Kombination von Rhomboedern und einer hexagonalen Pyramide. Findet sich sehr schön auf Elba. Der feinblätterige heisst Eisenglimmer.

Der Roteisenstein, Fe_3O_4. Derselbe ist amorph, dicht. Findet sich in England, am Harz u. s. w.

Der Brauneisenstein ist wasserhaltiges Eisenoxyd. Die älteren, wie der braune Glaskopf, sowie der mit Thon gemengte Thoneisenstein, das Bohnen- und Linsen-Erz enthalten $2Fe_2O_3 . 3H_2O$, die jüngeren, wie der Gelbeisenstein, die Limonite, Raseneisenstein, Sumpf- und Wiesenerz, $Fe_2O_3 . 2H_2O$. Die letzteren sind reich an Phosphorsäure. Der braune Glaskopf findet sich in Deutschland, Steiermark, England u. s. w.

Der Spateisenstein, $FeCO_3$. Derselbe krystallisiert hexagonal und bildet Rhomboeder; kugelig oder nierenförmig heisst er Sphärosiderit (von σίδηρος, Eisen). Findet sich in Steiermark, Westfalen u. s. w. Bildet, mit Thon gemengt, den thonigen Sphärosiderit, in England, Amerika, Deutschland u. s. w. vor-

kommend, und mit Thon und Steinkohle den Kohleneisenstein, Blackband, in Schottland, Südwales, an der Ruhr u. s. w. sich findend.

Die Kieseleisensteine, Chamoisit u. s. w. enthalten Eisensilikat und werden nur mit anderen Erzen, ähnlich wie eisenreiche Schlacken, verschmolzen.

Von diesen Erzen sind der Brauneisenstein, der Spateisenstein und der Kohleneisenstein leicht reduzierbar; schwerer der Magneteisenstein, der Eisenglanz und der Kieseleisenstein.

Die Eisenerze werden in der Regel zuvor geröstet (in Haufen oder Schachtöfen), zerkleinert und dann gattiert, worunter man die richtige Vermengung der Erze und ihrer Zuschläge versteht. Man bezweckt dadurch, die Beschickung auf einen Eisengehalt von nicht über 50 und nicht unter 25 Proz. zu bringen und eine richtige Schlackenbildung zu erzielen. Die Schlacke ist im wesentlichen ein Aluminium-Calcium- nebst Mg- Fe- Mn- u. s. w. -silikat. Am leichtesten schmilzt eine Schlacke von 56 SiO_2, 30 CaO und 14 Al_2O_3. Für schwer reduzierbare Erze und für graues Roheisen braucht man strengflüssige Schlacke. Da die Eisenerze meist kieselig und thonig sind, so bildet Kalk den gewöhnlichsten Zuschlag; manganhaltige Zuschläge erzeugen eine leichtflüssige, viel Magnesia haltige eine schwerflüssige Schlacke. Eisen und Schlacke müssen im Hochofen zugleich ins Schmelzen kommen.

Die Hochöfen.

In denselben wird durch Brennmaterial das Erz zu Eisen reduziert, das gekohlt und nebst der Schlacke geschmolzen wird. Als Brennmaterial diente bis ins 16. Jahrhundert ausschliesslich die Holzkohle; dieselbe liefert ein sehr reines Eisen; gegenwärtig bilden das Hauptbrennmaterial Coaks und Anthrazite, seltener Braun- und Steinkohlen. Für je 1 Ztr. Roheisen braucht man $^1/_2$—$1^1/_2$ Holzkohle, oder 1—$1^1/_2$ Coaks, oder $1^1/_2$—$2^1/_2$ Anthrazit.

Die Hochöfen sind Schachtöfen. Die Holzkohlenöfen haben eine Höhe von 7—10 Meter und produzieren in 24 Stunden 30—60 Ztr. Roheisen, die Coaksöfen von 17—30 Meter und produzieren 800 bis 2000 Ztr., der grösste amerikanische selbst 4770 Ztr. Roheisen per Tag.

Einen Hochofen älterer Konstruktion zeigt Fig. 34. Der

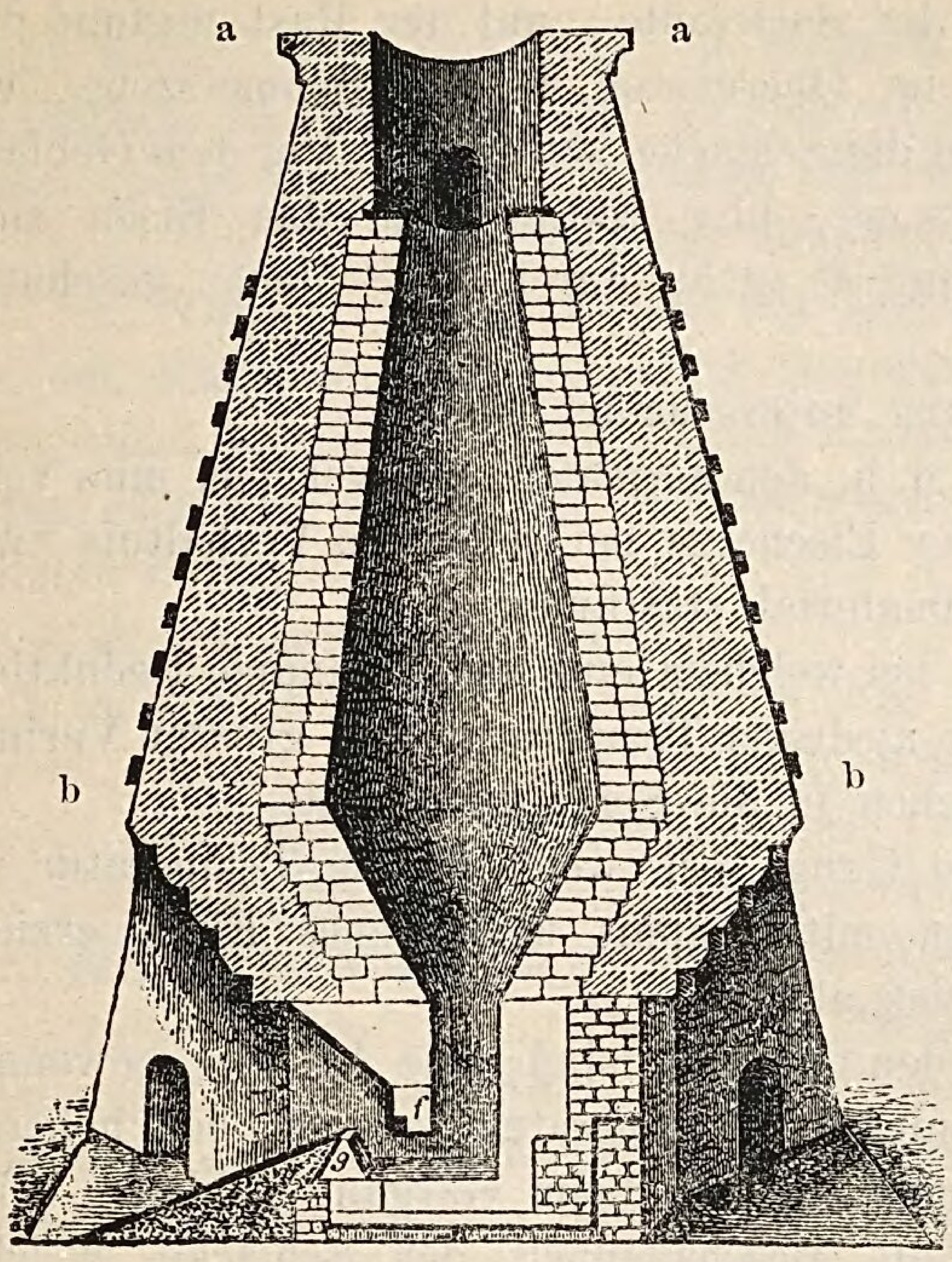


Fig. 34.

innere Schacht ist der Kernschacht, umgeben von einer starken Raumauer; a ist die Gicht, b die Kohlensackweite; der enger werdende Teil heisst die Rast, und hienach kommt das Gestell, in welches bei d die Formen des Gebläses einmünden. g ist der Wallstein mit der Schlackentrift, n der Tümpelstein, c der Sohlstein.

Bei den neueren Hochöfen ist die Raumauer durch einen Eisenmantel ersetzt, und das Gestell durch Wasser gekühlt, die Gichtgase werden durch eine aufgesetzte Haube gesammelt und durch ein Röhrensystem weiter geleitet, die Schlacke läuft durch eine eigene Form kontinuierlich ab. Die älteren Öfen gingen 1—2 Jahre; die neueren halten 10 Jahre und darüber.

Ein mittlerer Coakshochofen braucht in der Minute bis zu 500 cbm Luft; seit 1828 wird erhitzte Gebläseluft verwendet, wodurch viel Brennmaterial erspart wird, und die Produktionsfähigkeit sich steigert.

Bei der Gicht werden regelmässige Schichten von Brennmaterial und der aus Eisenerzen und Zuschlag bestehenden Beschickung eingetragen; die Schlacke läuft selbständig aus. Das Roheisen wird täglich einigemale abgelassen, bei der älteren Konstruktion zwischen dem Wallstein g und der Ofenmauer.

Vor der Form verbrennt das Brennmaterial zu CO_2, welche jedoch durch die glühende Kohle schnell zu CO reduziert wird, denn $CO_2 + C = 2\,CO$. Dieses CO, sowie die mit auftretenden Kohlenwasserstoffe und Cyanverbindungen wirken reduzierend auf die Eisenoxyde in der Hitze. Die Reduktion erfolgt

bei Rotglut oberhalb der Sackweite; auf der Rast beginnt die Kohlung des Eisens; im Obergestell ist die Schmelzzone, wo das gekohlte Eisen und die Schlacke schmelzen. Vor dem Gebläse ist die Verbrennungszone; hier würde auch das Eisen sich wieder oxydieren, wenn es nicht durch die Schlacke geschützt würde.

Beim Hochofengang unterscheidet man:

1) den Gargang, d. h. den normalen, bei welchem eine vollständige Reduktion der Eisenerze bei richtigem Verhältnis zwischen Erz und Brennmaterial stattfindet.

2) Den Rohgang, bei welchem eine unvollständige Reduktion der Erze in Folge zu niedriger Temperatur und grosser Verlust an Eisen durch Eingehen in die Schlacke eintritt.

3) Den übergaren Gang, bei welchem die Temperatur zu hoch ist, wodurch ein mit Graphit überladenes Eisen erzielt wird, und der Ofen sich abnützt.

Kennzeichen für den Ofengang sind: Die Art des gewonnenen Roheisens, (bei niederer Temperatur weisses, bei höherer graues); die Gichtflamme, welche beim Gargang lebhaft, beim Rohgang matt ist; die Beschaffenheit der Schlacke, welche beim Rohgang durch Eisengehalt dunkelgrün, bei Gargang weiss bis grau aussieht; der Niedergang der Beschickung, welcher beim Gargang gleichmässig, beim Rohgang ungleichmässig erfolgt.

Die Gichtgase bestehen hauptsächlich aus N und CO; letzteres beträgt bei Coaksöfen etwa 34 Proz., bei Holzkohlenöfen etwa 25 Proz. Die Gichtgase werden zur Erhitzung der Gebläseluft, der Dampfkessel u. s. w. verwendet, resp. verbrannt.

Schmiedeisen oder Stabeisen.

Das weiche ist sehnig, das härtere körnig; letzteres enthält mehr C als ersteres; der C-gehalt liegt zwischen 0,1—0,5 Proz. Von S soll es möglichst frei sein, da schon 0,02 Proz. dasselbe rotbrüchig, (d. h. bei Rotglut rissig), machen. Si erzeugt faulbrüchiges, (d. h. bei jeder Temperatur mürbes), wobei 0,4 Proz. sich geltend machen. P macht dasselbe kaltbrüchig, (d. h. in der Kälte brüchig), wobei 0,1—0,4 Proz. sich schädlich wirkend zeigen.

Reines Schmiedeisen muss sehr dehnbar und zum feinsten Draht ziehbar sich erweisen; unreines ist spröde. In der Weiss-

glut wird es blendend weiss; es schmilzt nicht in gewöhnlicher Feuerung, in der Hitze lässt es sich schweissen. Das Schmiedeisen rostet leichter als Gusseisen und Stahl.

Darstellung des Schmiedeisens.

I. Direkt aus den Erzen, der sogen. Rennprozess. Wird in den Kulturländern nur unter besonderen Verhältnissen angewendet, dagegen in Indien, Afrika u. s. w. In niedrigen Schachtöfen oder auf Herden mit Gebläse werden reine Erze mit viel Kohle reduziert.

II. Indirekt aus Roheisen.

a. Im Frischherd. Derselbe Fig. 35 besteht aus dem Herde a, in welchem durch Holzkohle das Roheisen vor dem Gebläse niedergeschmolzen wird. Diese Feuergrube a ist 60—95 cm lang und breit, und 16—26 cm tief, der Einsatz beträgt $1^1/_2$—3 Zentner Roheisen; e ist die Düse des Gebläses. Das Eisen wird mit Schlackenzusatz niedergeschmolzen, mit Stangen emporgehoben und vor dem Winde gegart. Die Gare zeigt sich am glänzenden Leuchten. Beim Frischen verbrennt der grösste Teil des C des Roheisens, das Si geht als SiO_2 in die Schlacke ein.

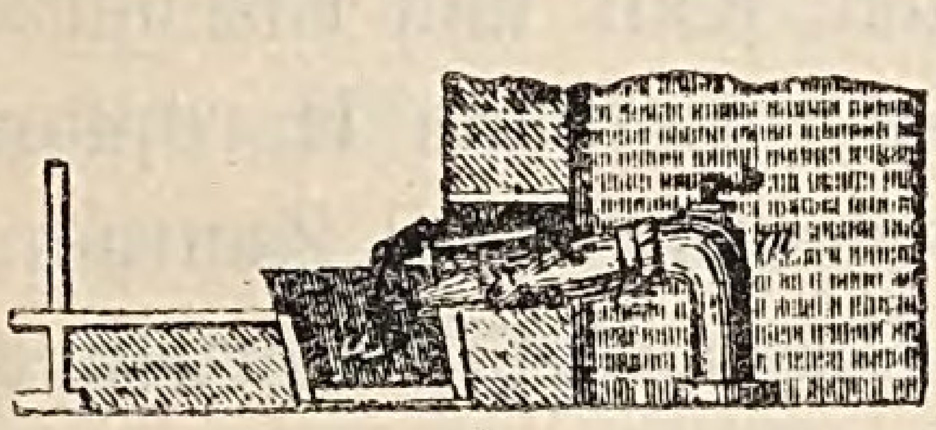


Fig. 35.

b. Im Flammenofen, (das sogen. Puddeln). Derselbe besteht Fig. 36 aus dem Herdraum B, der durch die Feuerbrücke A von der Feuerung F getrennt ist. Als Brennmaterial dient vor allem Steinkohle, in neuerer Zeit auch Gasfeuerung. Es werden 3—4 Zentner Roheisen mit viel Eisenfrischschlacke eingeschmolzen und mittelst Hacken durch die Arbeitsthüre D stark untereinander gerührt, wobei durch sich entwickelndes C O, infolge der Oxydation des C des Roheisens, ein lebhaftes Auf-

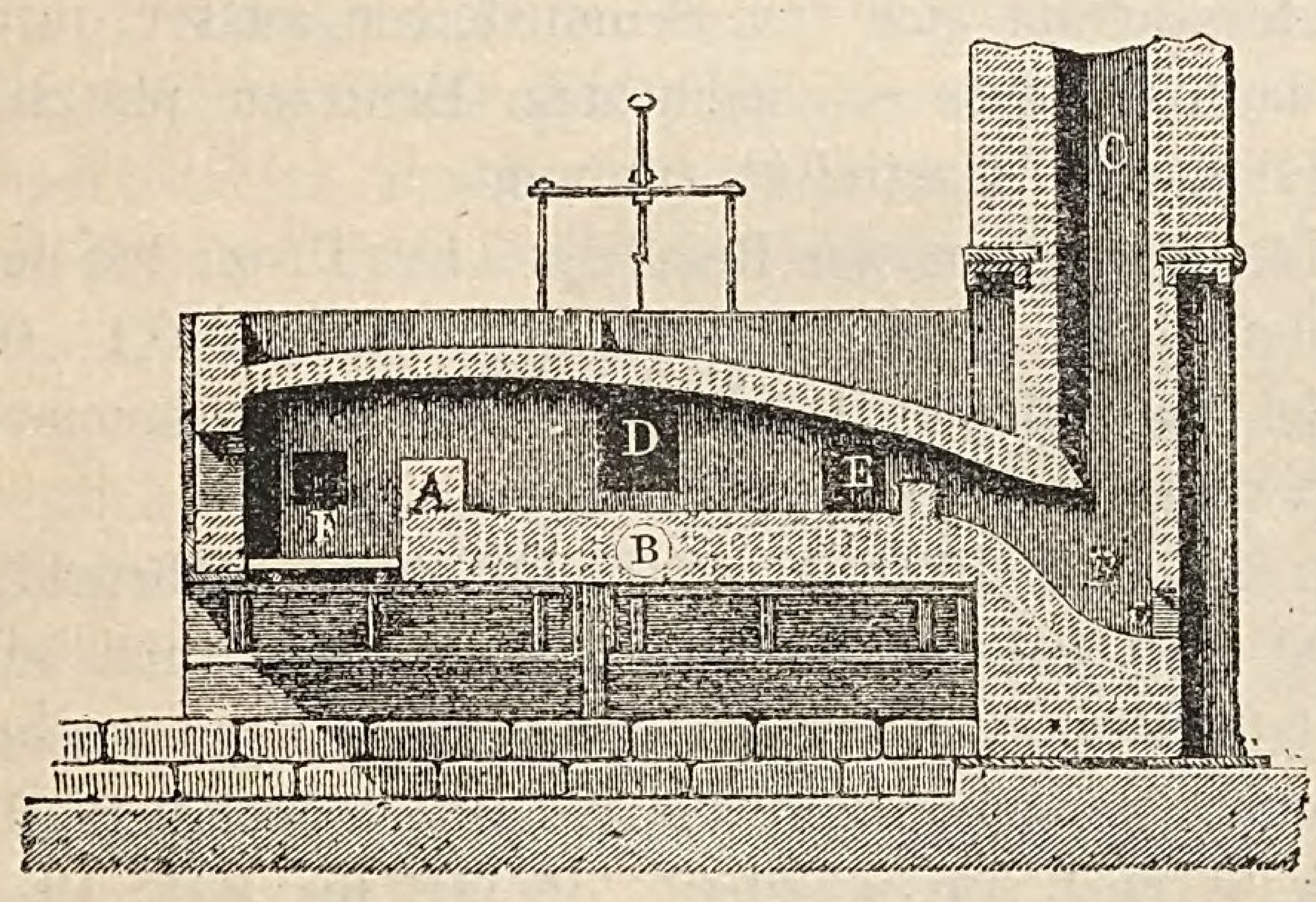


Fig. 36.

schäumen eintritt. Schliesslich wird die Masse zähflüssig, und es bilden sich glänzende, weisse Eisenkörner, worauf das Feuer verstärkt wird unter Einwirkung eines oxydierenden Luftstroms. Dann wird die Masse in Stücke geteilt und herausgenommen; der ganze Prozess dauert $1^1/_4$ bis 2 Stunden. In Steiermark werden 6 Zentner auf einmal verwendet und in einer Stunde vollendet.

Ein wesentlicher Fortschritt ist der 1871 eingeführte rotierende Puddelofen, der sich in der Minute 1 bis 2 mal um seine Axe dreht, um das Puddeln durch Handarbeit zu umgehen. Derselbe fasst meistens 6, bis selbst 14 Zentner. Die Fütterung des drehbaren Cylinders besteht aus Thon, Kalk und Eisenerzen. Der Pernotsche Ofen hat eine geneigte, rotierende Herdpfanne und liefert bei 20 Zentner Einsatz wöchentlich 500 Zentner.

c. Durch Glühfrischen. Kleinere Gegenstände werden aus einem mehr weissen Roheisen gegossen und, in natürlichen Eisenoxyden eingebettet, gegen 100 Stunden lang zuerst vorsichtig, dann bei Kupferschmelzhitze geglüht, wodurch infolge der Wirkung des Sauerstoffs der Oxyde C des Roheisens verbrennt, und sogen. schmiedbarer Guss erhalten wird.

d. Durch Einleiten von Luft in das geschmolzene Roheisen. Dieses Verfahren, das Bessemern genannt, wird bei Stahl besprochen werden; das Produkt heisst Bessemer-Eisen.

Stahl.

Derselbe unterscheidet sich vom Schmiedeisen ausser durch Schmelzbarkeit dadurch, dass er, nach dem Erhitzen plötzlich abgekühlt, an Härte und Elasticität zunimmt.

Der C desselben beträgt in der Regel $^1/_2$—$1^1/_2$ Proz; bei dem Flusstahl, besonders beim Bessemerstahl, aber oft nur 0,1—0,2 in welchem Falle aber immer P, Si u. s. w. dazu kommen, gleichsam den C vertretend.

Durch mehr als 0,01 Proz. S wird der Stahl rotbrüchig; bei Bessemerstahl tritt jedoch erst mit 0,15 der Rotbruch ein.

Cu darf bis 0,03 Proz. vorkommen; grössere Mengen machen den Stahl rotbrüchig; Bessemerstahl verträgt jedoch noch 0,4—0,8 Proz. Cu und bleibt noch gut walzbar. P darf bis 0,02 Proz. vorkommen; grössere Mengen erzeugen den Kaltbruch des Stahls; Bessemerstahl verträgt jedoch noch 0,3 Proz. P. Si kommt nur im Bessemerstahl in grösseren Mengen vor; es macht den Stahl spröde.

Rohbrüchig wird der Stahl, wenn er aus weicheren und härteren Teilen besteht.

Den Stahl härtet man in der Weise, dass man ihn erhitzt und plötzlich durch kaltes Wasser abkühlt, wodurch er so glashart wird, dass ihn die Feile nicht mehr angreift. In diesem Zustand ist er aber sehr spröde. Die zu grosse Härte und Sprödigkeit wird gemindert durch das sogen. Anlassen. Dazu wird der Stahl erwärmt und langsam abgekühlt.

Beim Anlassen überzieht sich der Stahl mit einer dünnen Oxydschichte von charakteristischer Farbe; er wird nämlich bei 220—230° gelb, bei 255—265° braun, bei 277—316° purpurfarbig bis blau, bei 334° grünlich und bei 360° farblos. Der bis zur gelben Farbe angelassene Stahl ist härter als der purpurfarbige oder blaue, und dient zur Fabrikation von Instrumenten zur Eisen- und Steinbearbeitung, von Rasier- und Feder-Messern u. s. w. Der purpurfarbige gibt die Werkzeuge zur Holzbearbeitung, Scheren, Tischmesser u. s. w.; der violette bis blaue dient für Uhrfedern, Klingen, Sägen u. s. w.

Der Stahl schmilzt bei einer weit niederen Temperatur als das Schmiedeisen, und lässt sich deshalb auch bei geringerer Hitze schweissen. Seine Schweissbarkeit mit Schmiedeisen ist deshalb wichtig, weil bei Stemm- und Hobeleisen, Äxten u. s. w. nur die Schneide aus Stahl gefertigt wird.

Darstellung des Stahles.

I. Direkt aus den Erzen, der sogen. Rennprozess. Für die Herstellung dieses Schweisstahles gilt im wesentlichen das bei Schmiedeisen Erwähnte, nur wird in diesem Falle die Temperatur durch Vermehrung der Kohlenmenge gesteigert.

II. Indirekt aus Roheisen.

a) Im Frischherd. Dazu kann derselbe Herd benützt werden wie zu Erzeugung von Schmiedeisen; das Aufbrechen des Eisens vor dem Wind unterbleibt jedoch, die Zuschläge werden leichtflüssiger gewählt und schwächerer Wind verwendet. Nach dem Siegener Verfahren werden 3—4 Ztr. Spiegeleisen oder halbiertes Eisen in 5—7 Partien nach einander im Herd eingeschmolzen, wobei der Prozess gegen 8 Stunden dauert.

b. Im Flammen- oder Puddelofen. Der Ofen ist, wie bei Schmiedeisen erwähnt, konstruiert; nur empfiehlt es sich, mehr, aber nur mässig oxydierende Schlacke zu verwenden, und die Feuerung zur Fassung von mehr Brennmaterial einzurichten.

Die Temperatur wird am Anfang höher, und am Ende niedriger gehalten als bei der Erzeugung von Schmiedeisen. Es werden 3—4 Proz. manganhaltiges, kohlenstoffreiches Roheisen mit viel Schlacke bei starker Hitze eingeschmolzen, und dann wird unter Abstellung des Luftzuges gepuddelt. Der Prozess dauert gegen 2 Stunden.

c. Mittelst Durchleiten von Luft, das sogen. Bessemern.

Am 17. Okt. 1855 erhielt Bessemer sein erstes Patent zur Erzeugung von Schmiedeisen und Stahl durch Einpressen von Luft durch geschmolzenes Roheisen.

Die Bessemerbirne, oder Konverter genannt, hat folgende Einrichtung (Fig. 37). Dieselbe besteht aus Eisenblech und ist innen mit 0,3 m dickem Ofenfutter belegt, wozu der in England reichlich vorkommende Ganister, welcher hauptsächlich SiO_2 enthält, oder ein Gemeng von $^2/_3$ Quarz mit $^1/_3$ feuerfestem Thon verwendet wird.

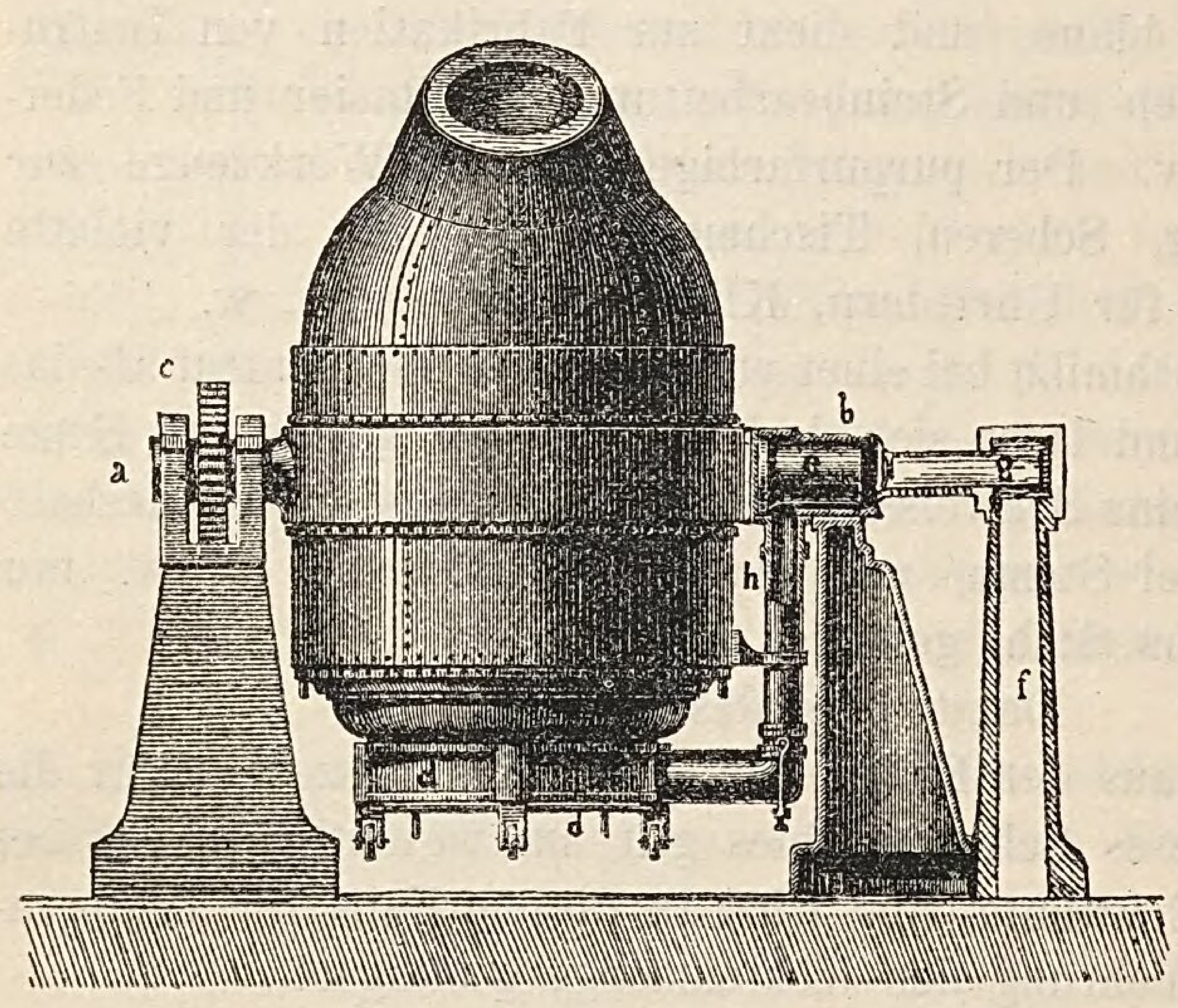


Fig. 37.

Die Birne fasst im Durchschnitt gewöhnlich 100 Ztr., und wiegt leer gegen 220 Ztr. Dieses bedeutenden Gewichtes halber ist die an den zwei horizontalen Zapfen a und b aufgehängte Birne durch das Zahnrad c mittelst hydraulischer Presse bewegbar. Am Boden der Birne befindet sich der Windkasten d, von welchem Wind durch 7 Formen mit je 7 Düsenkanälen in die Birne gelangt. Die eingepresste Luft kommt durch f, g, e, h in den Windkasten d bei jeder Stellung der Birne.

Eine solche Birne von angegebener Grösse kostet komplet im Durchschnitt 400.000 M.

Kleinere Birnen sind besonders zu Avesta in Schweden jetzt gebräuchlich,

welche mit nur 15 Ztr. Einsatz in 24 Stunden mindestens 50 Chargen vollenden und täglich 360—600 Ztr. Stahl produzieren. Ein solcher Apparat kostet dann 42.000 M.

Beim Bessemerverfahren unterscheidet man den sauren Prozess und den basischen; letzterer wird Thomasieren genannt.

A. Saurer Prozess.

Dabei wird das erwähnte, an Kieselsäure reiche Ofenfutter verwendet, (daher der Name saurer Prozess).

Verlangt wird ein graues Roheisen, das unter 0,1 Proz. P, unter 0,05 S und unter 0,1 Cu enthält, dafür aber mindestens 2 Proz. Si, 2—5 Mn und $3^1/_2$—$4^1/_2$ C besitzt.

Für je 1 Ztr. Roheisen bedarf man beim Bessemern 400 bis 700 cbm Luft; es ist der Prozess in der Regel in 20—25 Minuten beendet. Die Temperatur wird beim Einleiten von Luft in geschmolzenes Roheisen in Folge der Oxydationsprozesse eine so hohe, dass selbst das entkohlte Eisen flüssig bleibt.

Man lässt das geschmolzene Roheisen durch eine Rinne in den Hals der entsprechend gedrehten Birne einfliessen und stellt dieselbe, unter Einpressen von Luft in den Windkasten d, aufrecht. Der Verlauf des Prozesses lässt sich in drei Perioden einteilen. In der ersten, der Schlacken- oder Feinperiode, oxydieren sich zunächst Si, Mn und ein Teil des Fe, und es bildet sich unter Aufnahme von $Si O_2$ aus dem Ofenfutter eine Schlacke (z. B. die normale Osnabrücker Schlacke enthielt 53,5 $Si O_2$; 36,5 Mn O; 6,7 Fe O). Der Graphit des Roheisens geht in chemisch gebundenen Kohlenstoff über; die Gasentwicklung ist nur eine geringe, zur Ofenmündung schlägt nur eine kurze Flamme heraus. Sofort tritt die zweite, die Rohfrisch- oder Eruptionsperiode, ein, wobei ein lebhaftes Verbrennen von C und Fe auftritt unter heftigem Aufkochen durch C O - Bildung. Schlacken- und Eisenteile werden bei langer Flamme zur Mündung herausgeschleudert. Darauf erfolgt drittens die Garfrischperiode, wobei die Eisenmasse ruhig wird und C verschwindet. Die Flamme enthält reichliche Funken von brennendem Eisen und hört schliesslich ganz auf. Dem so entkohlten Eisen wird nun eine berechnete Menge von geschmolzenem, manganreichem Spiegeleisen zugesetzt. Die Kosten des Bessemerns, d. h. der Überführung von Roheisen in Stahl, betragen $3^1/_2$—$4^1/_2$ Fr. pro 100 kg.

B. Basischer Prozess, Thomasieren genannt.

Den Nachteil des sauren Prozesses, dass P reiches Roheisen nicht verwendet werden kann, weil keine Phosphorsäure infolge der freien SiO_2 in die Schlacke eingeht, beseitigte 1878 Thomas Gilchrist dadurch, dass er basisches Ofenfutter anwendete, wodurch der P als phosphorsaures Salz in die Schlacke eingehen kann. Derselbe verwendete zur Fütterung der Birne basische Ziegel, zu deren Verfertigung Dolomit mit 9 Proz. Natronwasserglas unter sehr hohem Drucke gepresst und bei sehr hoher Temperatur gebrannt wurde. Diese Ziegel sind jetzt ausser Gebrauch; man verwendet bis zum glasigen Aussehen erhitzten Dolomit, der gemahlen und mit 7 Proz. Teer als plastische Masse eingestampft wird. In die Birne werden noch Zuschläge gegeben, nämlich $CaCO_3$ mit 20—30 Proz. Fe_2O_3.

Das Roheisen für das Thomasieren soll enthalten: 2—3 Proz. P, 2—2½ Mn, 2½—3½ C und unter 1 Proz. Si, sowie unter 0,1 S. Da dasselbe, des geringeren C gehaltes wegen, mit weniger Brennmaterialaufwand im Hochofen erblasen wird als das zum Bessemern dienende Roheisen, so kommt 1 Ztr. des ersteren um über 1 Mark billiger als dasselbe Gewicht des letzteren.

Aus einem Thomasroheisen mit 2—2½ Proz. P wird ein Stahl mit 0,03—0,04 Proz. P gewonnen; die Schlacke enthält dann grosse Mengen an Phosphaten, mit 17—21, und selbst über 27 Proz. Phosphorsäure.

Der P des Roheisens verschwindet hauptsächlichst erst nach Verbrennung des C beim sogen. Nachblasen, welches 1¾—3 Minuten dauert.

Das Thomasieren hat besonders für deutsche Eisenerze grosse Bedeutung, da dieselben ein P-haltiges Roheisen liefern, weshalb die Einfuhr ausländischer, P-freier Erze zur Gewinnung von Roheisen für das Bessemern nötig war. Die deutschen Stahlwerke gewannen 1883 gegen 15 Millionen kg Phosphorsäure aus der beim Thomasieren erhaltenen Schlacke.

II. Durch Kohlung von Schmiedeisen. Diese Ende des 17. Jahrhunderts aufgekommene Methode der Bereitung von sogen. Zemenstahl hat gegenwärtig nicht mehr die frühere Bedeutung. Dazu werden 13—20 mm dicke schmiedeiserne Stäbe mit Holzkohlenpulver in feuerfesten Kisten eingebettet. Eine solche Kiste fasst 250—300 Ztr. Stabeisen; je zwei stehen in einem Ofengewölbe. Der Ofen wird langsam angefeuert, so dass in etwa 36 Stunden Kupferschmelzhitze eintritt, welche

nun 5—9 Tage erhalten wird. Wenn ein herausgenommener Probestab die gewünschte Beschaffenheit zeigt, lässt man dann langsam 6 Tage lang den Ofen abkühlen, so dass ein Brand mit Vor- und Nacharbeiten gegen 3 Wochen dauert.

Der Zementstahl ist seiner Brüchigkeit halber nicht direkt verwendbar, sondern muss durch Gärben (Zusammenschweissen) oder Umschmelzen homogen gemacht werden.

In Indien wird durch Zusammenschmelzen von Schmiedeisen mit C-haltigem Material der Damast- oder Wootzstahl dargestellt. Man bringt 1—2 Pfund Schmiedeisen, welches durch Rennarbeit aus sehr reinen Erzen erhalten wurde, mit Holz und Blättern in kleinen Thontiegeln zusammen, verschliesst die Tiegel durch eingestampften Thon und erhitzt nun gegen 20 solcher Tiegel in einem Gebläseofen so lange bei heftigstem Feuer, bis der durch Kohlung entstehende Stahl zu schmelzen beginnt. Ausgeschmiedet zeigt dieser Stahl beim Ätzen mit Säuren einen schönen Damast, indem die stahlartigen Partien desselben weniger angegriffen werden als die eisenhaltigen.

IV. Durch Zusammenschmelzen von Roheisen mit Schmiedeisen. Der nahe liegende Gedanke, auf solche Weise Stahl zu gewinnen, stiess insofern auf Schwierigkeiten, als eine sehr hohe Temperatur zum Verschmelzen von viel Schmiedeisen mit wenig Roheisen nötig ist. Ein praktischer Erfolg wurde erst 1865 erzielt, als Martin die Siemenssche Regenerativfeuerung zur Erhitzung des zum Schmelzen dienenden Flammenofens verwendete. Ein solcher Siemens-Martinofen (Fig. 38) enthält einen auf Gusseisenplatten ruhenden Herd A, der aus Sand, mit nur wenig Proz. Thon, gestampft ist.

Die Produktion einer Schmelzung beträgt 40—500 Ztr., am besten 160 Ztr.; die Schmelzung dauert in der Regel 8 Stunden; in der Woche werden gegen 14 Schmelzungen ausgeführt; das Gewölbe hält 200—250 Schmelzungen aus.

Der Einsatz besteht aus etwa 25 Proz. wenig grauem oder halbiertem Roheisen; sobald dieses eingeschmolzen ist, werden 75 Proz. glühendes Schmiedeisen, oder Abfälle von weichem Eisen und Stahl, portionenweis eingetragen. Schliesslich wird noch ein Zusatz von 2—4 Proz. Spiegeleisen eingegeben.

Das Charakteristische der Siemensschen Regenerativfeuerung besteht darin, dass sowohl die Generatorengase als auch die zur Verbrennung derselben nötige Luft vorgewärmt werden durch

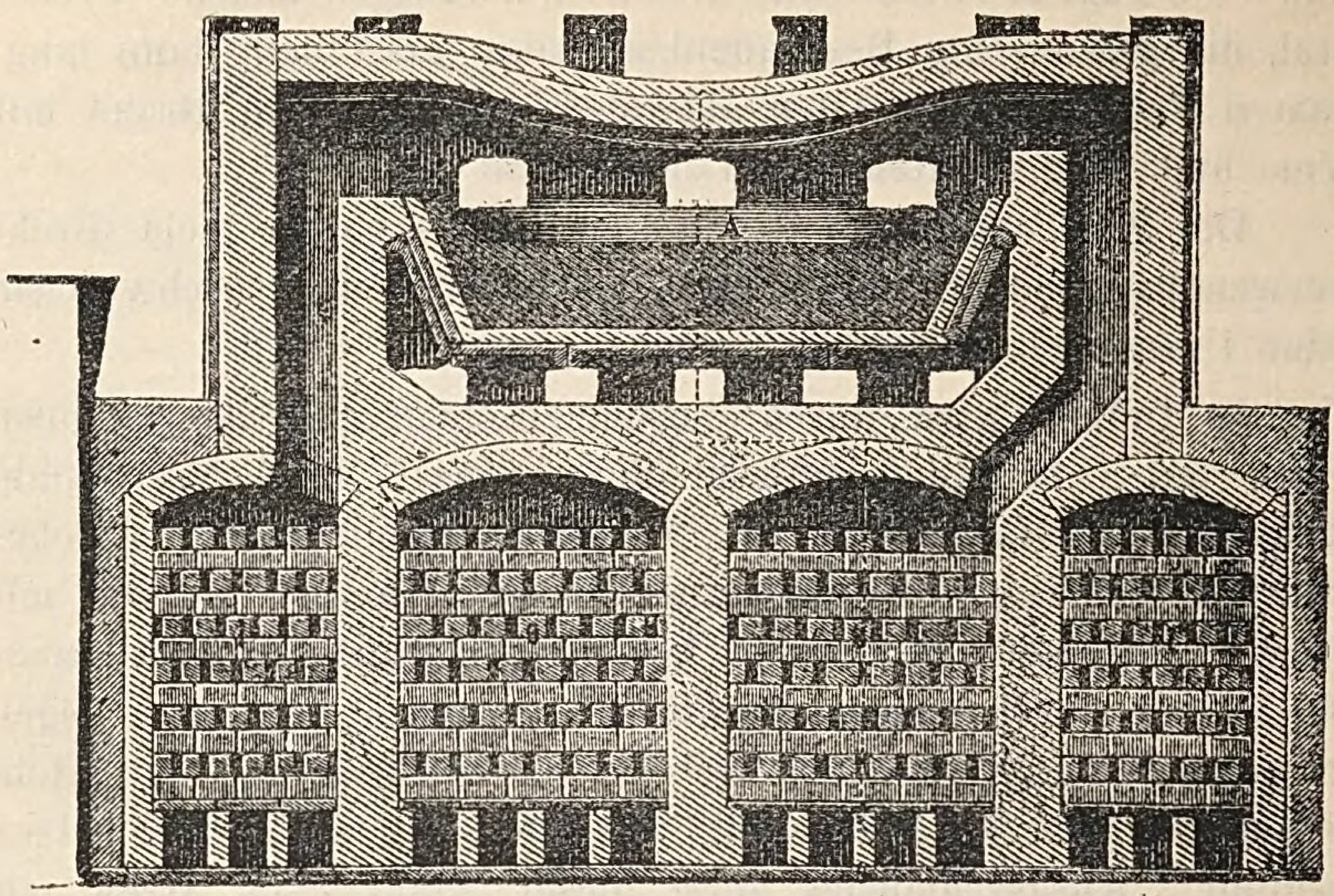


Fig. 38.

die Hitze der abziehenden Verbrennungsprodukte. Deshalb durchziehen die Generatorengase den Raum g und die Luft den Raum l, und vereinigen sich vor dem Eintritt in den Herd. Die Flamme erwärmt den Herd und zieht durch g' und l' ab, wodurch die feuerfesten Steine in g' und l' stark erhitzt werden. Nach etwa einer halben Stunde wechselt man den Gasstrom in der Weise, dass nun die Generatorengase g' und die Luft l' durchstreichen, wobei dieselben durch die glühenden Steine erwärmt werden, während die Verbrennungsprodukte durch g und l abziehen, und nun die Steine darinnen erhitzen. Nach einer halben Stunde wird der Strom gewechselt, so dass die Generatorengase durch g und die Luft durch l streichen, während g' und l' durch die Verbrennungsprodukte erwärmt werden.

Für P-haltiges Eisen wird auch beim Siemens-Martinverfahren der basische Prozess eingehalten, bei welchem das Ofenfutter aus Dolomit mit 18 Proz. Teer besteht, und noch Kalksteine in das Eisenbad eingesetzt werden. Dadurch können etwa 85 Proz. des vorhandenen P durch die Schlacke entfernt werden.

Auf seinem Werke zu Landore schmilzt Siemens Roheisen und Abfalleisen unter Zusatz von Eisenerzen im erwähnten Ofen nieder, der sogen. Landoreprozess.

Durch Zusammenschmelzen von 60—80 Teilen Gusseisen u. 40—20 Schmied-

eisen entsteht raffiniertes Gusseisen, das besonders beim Koquillenguss grosse Härte und Festigkeit annimmt und deshalb zu Walzen, Wagenrädern und vorzüglich zu Hartgeschossen Anwendung findet. Besonders berühmt ist der Hartguss von Gruson in Buckau bei Magdeburg, mit dessen Hartgeschossen Gusstahl nicht mehr konkurrieren kann; vorzüglich sind auch dessen Hartgussplatten für Panzertürme im Gewicht bis zu 850 Ztr.

Gärbstahl. Dazu dient besonders der Zementstahl, welcher in Schienenform gebracht und zerschlagen wird. Mehrere solche Stücke werden zu einem Packet zusammengenommen, auf Schweisshitze gebracht und durch Hammer oder Walzen zusammengegärbt. Ein zuvor ungleicher Stahl wird hiedurch homogen gemacht. Der Gärbstahl eignet sich besonders zur Damaszierung.

Gusstahl. Als billigstes Gussmaterial dient der Bessemerstahl, welcher aber in Folge von Gasentwicklung leicht blasige Güsse liefert, da er nur kurze Zeit im flüssigen Zustand erhalten war, so dass die absorbierten Gase nicht entweichen konnten. Besser ist deshalb dazu der Siemens-Martinstahl, sowie der Landorestahl geeignet.

Zum eigentlichen Gusstahl dient der Puddel-Zement- und Herd-Stahl. In feuerfeste Tiegel werden 25—90 Pfund Stahl eingegeben, und 2—4 derselben in einen Coakswindofen oder 20 in einen Siemensschen Regenerativgasofen eingestellt. Nach einiger Zeit tritt in der geschmolzenen Masse ein Aufwallen durch Gasentwicklung ein, weshalb der flüssige Stahl noch längere Zeit zur Abgabe der Gase in der Hitze gehalten werden muss. Die Schmelzdauer beträgt 3 bis über 4 Stunden. Hiebei kann durch Zusatz von Kohle und Spiegeleisen der Stahl härter gemacht werden, oder weicher durch Einschmelzen von Stabeisen. Der Verbrauch an Coaks beträgt $2^{1}/_{2}$—$3^{1}/_{2}$ Teile für je 1 Stahl.

Statistisches.

Hochofenproduktion.	In England	(1882)	172	Mill. Ztr.	(954 Hochöfen)
	„ Nordamerika	(1882)	94	„ „	(681 „
	„ Deutschland	(1883)	$67^{1}/_{2}$	„ „	
	„ Österreich	(1882)	$11^{1}/_{2}$	„ „	
	„ Frankreich	(1882)	40	„ „	
	„ Belgien	(1882)	$14^{1}/_{3}$	„ „	

Somit in Summe, rund, 400 Mill. Ztr. Roheisenproduktion.

Bessemerwerke. Produktion.	In Deutschland	(1882)	26	Mill. Ztr.
	„ England	(1882)	29	„ „
	„ Frankreich	(1882)	$12^{1}/_{2}$	„ „
	„ Amerika	(1882)	30	„ „

Martinöfen. Produktion im Jahre 1880.

In	Deutschland	42	Öfen	mit	3	Mill. Ztr.	Produktionsfähigkeit.
„	Österreich	11	„	„	$^9/_{10}$	„ „	„
„	England	143	„	„	11	„ „	„
„	Frankreich	47	„	„	$2^1/_4$	„ „	„
„	Amerika	45	„	„	6	„ „	„

Einen Überblick über die Bedeutung der älteren Methoden zur Erzeugung von Stahl und Schmiedeisen gibt folgende Zusammenstellung der Produktion in Deutschland vom Jahre 1874.

Stahl. In	376	Puddelöfen	wurden produziert	$3^1/_2$ Mill. Ztr.
„ „	22	Frischfeuern	„ „	26.000 Ztr.
„ „	7	Zementieröfen	„ „	39.000 „
Schmiedeisen. In	1756	Puddelöfen	wurden poduziert	$21^3/_4$ Mill. Ztr.
„ „	149	Frischfeuern	„ „	$^3/_4$ „ „

In Deutschland betrug 1882

die Einfuhr	von Roheisen	5,8 Mill. Ztr.
„ Ausfuhr	„ „	5,6 „ „
„ Einfuhr	von Eisenfabrikaten	830.000 Ztr.
„ Ausfuhr	„ „	$15^3/_4$ Mill. Ztr.

In der Technik werden nur diese drei Hauptsorten von Eisen, nämlich Roh- oder Gusseisen, Schmied- oder Stabeisen, und Stahl benützt, während das chemisch reine Eisen keine praktische Verwendung findet.

Chemisch reines Eisen.

Chemisch reines Eisen wird durch Reduktion von reinem Eisenoxyd mittels Wasserstoff in der Glühhitze gewonnen. Ist es bei niedriger Temperatur reduziert worden, so entzündet es sich an der Luft; bei höherer Hitze reduziert, ist es nicht selbstentzündlich und bildet eine graue Masse. Das sp. G. ist 7,08.

An trockener Luft aufbewahrt, oxydiert sich das Eisen bei gewöhnlicher Temperatur nicht, dagegen in feuchter und CO_2 haltiger, das sogen. Rosten des Eisens. Bei Zutritt der Luft erhitzt, bildet es den sogen. Hammerschlag, Eisenoxyduloxyd.

Eisenoxydul, FeO.

Es soll sich bilden bei der Reduktion von Eisenoxyd durch Wasserstoff bei 280° oder durch ein Gemeng von CO und CO_2. Es soll ein schwarzes Pulver sein, das sich sehr leicht oxydiert.

Eisenhydroxydul, FeH_2O_2.

Es wird durch Fällung eines Eisenoxydulsalzes mit Alkali bei Ausschluss der Luft erhalten. Es ist weiss, amorph und oxydiert sich sofort an der Luft. Es ist eine verhältnismässig

starke Base und bildet Salze, die Ferrosalze; in diesen ist das Eisen zweiwertig. Im wasserfreien Zustand sind die Ferrosalze farblos, im krystallisierten, wasserhaltigen grün.

Nachweisung der Ferrosalze.

Ammoniak und Alkalien fällen anfangs weisses Hydroxydul, welches sich an der Luft rasch oxydiert.

Schwefelammonium fällt schwarzes Schwefeleisen.

Gelbes Blutlaugensalz gibt einen weissen Niederschlag, der an der Luft sich oxydiert und blau wird, rotes fällt eine Art von Berlinerblau, sogen. Turnbulls Blau.

Eisenoxyd, Fe_2O_3.

Kommt in der Natur vor als Eisenglanz, Roteisenstein, Blutstein u. s. w.

Eisenoxyd hinterbleibt bei der Darstellung der rauchenden Schwefelsäure aus Eisenvitriol, als sogen. caput mortuum oder englisch Rot, das als Farbe verwendet wird.

Es ist ein rotes Pulver, das von den Säuren nur schwierig angegriffen wird.

Eisenhydroxyd, $Fe_2H_6O_6$.

Entsteht durch Fällung eines Eisenoxydsalzes mit Ammoniak oder Kali.

Es ist rotbraun und eine schwächere Base als das Eisenoxydul. In den Eisenoxydsalzen, sogen. Ferrisalzen, befindet sich das sechswertige Doppelatom Fe_2. Die Ferrisalze haben meistens eine gelbrote Farbe.

Nachweisung der Ferrisalze.

Ammoniak und Alkalien fällen braunes Hydroxyd.

Schwefelammonium fällt Schwefeleisen unter Ausscheidung von Schwefel.

Gelbes Blutlaugensalz fällt Berlinerblau, rotes gibt keine Fällung, sondern eine grünlich-braune Lösung.

Schwefelcyankalium färbt selbst bei stärkster Verdünnung blutrot.

Gerbsäure gibt sofort einen schwarzblauen Niederschlag, (Tinte).

Eisenoxyduloxyd, Fe_3O_4.

Der Magneteisenstein ist natürliches Fe_3O_4. Der beim Erhitzen des Eisens bei Luftzutritt sich bildende Hammerschlag ist $4\,FeO, Fe_2O_3$.

Dasselbe ist magnetisch.

Oxydiert man 2 Teile Eisenvitriol zu Ferrisalz und setzt 1 Teil Eisenvitriol dazu, und fällt dann die Lösung durch Ammoniak, so erhält man einen schwarzen Niederschlag von $Fe\,O$, $Fe_2\,O_3$, $H_2\,O$.

Eisensäure.

Ist nur als Alkalisalz bekannt, wie $K_2\,Fe\,O_4$. Dieses Salz entsteht durch schwaches Glühen von 1 Teil Eisenfeile mit 2 Teilen Salpeter, oder als Lösung durch Einleiten von Chlor in Kalilauge, in welcher Eisenhydroxyd verteilt ist.

Die Auflösung ist kirschrot, wirkt oxydierend, und wird leicht zersetzt.

Einfach Schwefeleisen, $Fe\,S$.

Wird Eisen mit Schwefel stark geglüht, so entsteht $Fe\,S$. Dasselbe ist gelblich bis schwarz, und verändert sich nicht an der Luft.

Wird eine Eisensalzlösung mit Schwefelammonium versetzt, so fällt auch schwarzes Schwefeleisen nieder, welches sich jedoch an der Luft rasch zu $Fe\,S\,O_4$ oxydiert.

Anderthalbfach Schwefeleisen $Fe_2\,S_3$.

Mit Schwefelkupfer bildet es das Mineral Kupferkies, $Cu_2\,S$, $Fe_2\,S_3$. Entsteht bei Einwirkung von $H_2\,S$ auf $Fe_2\,O_3$ bei Gegenwart von Wasser. Dasselbe oxydiert sich an der Luft zu $Fe_2\,O_3$ und $3\,S$.

Zweifach Schwefeleisen, $Fe\,S_2$.

Bildet zwei in der Natur vorkommende Varietäten, den Schwefelkies oder Pyrit und den Wasser- oder Strahlkies.

Der Pyrit wird bereits von Dioskorides und Plinius erwähnt, und führt seinen Namen von πυρίτης, Feuerstein. Derselbe ist messinggelb und so hart wie Feuerstein, so dass an ihm der Stahl Funken gibt. Er zeigt keine Neigung, sich an der Luft zu oxydieren, wohl aber nach Erhitzung; durch stärkeres Erhitzen unter Zutritt der Luft hinterbleibt $Fe_2\,O_3$ und entweicht $S\,O_2$. Die Pyrite sind deshalb das gebräuchlichste Material zur Darstellung der englischen Schwefelsäure. Bei Ausschluss der Luft erhitzt, destilliert Schwefel teilweise über, und es bleibt $Fe_7\,S_8$ zurück. Der Wasserkies ist grau-gelb und oxydiert sich rasch an der Luft zu $Fe\,S\,O_4$, so dass der in der Alaunerde und in der Steinkohle vorkommende sich bis zur Entzündung erhitzen kann.

Magnetkies, $Fe_7 O_8$.

Das Mineral Magnetkies bildet bronzegelbe bis tombakbraune, hexagonale Prismen und ist magnetisch.

Eisenchlorür, $Fe Cl_2$.

Entsteht durch Leiten von Chlor über schwach erhitztes, überschüssiges Eisen, oder durch Erhitzen von Eisenfeile mit Salmiak. Wasser haltig erhält man es durch Auflösen von überschüssigem Eisen in Salzsäure.

Es bildet weisse Blättchen und oxydiert sich rasch an der Luft.

Eisenchlorid, $Fe_2 Cl_6$.

Diese schon 1648 von Glauber gekannte Verbindung erhält man durch Erhitzen von Eisen in einem Strom von Chlor, wobei dieselbe sich verflüchtigt und an den kälteren Stellen kondensiert in metallglänzenden, schwarzen bis grünlich irisierenden Blättchen. In Lösung erhält man Eisenchlorid durch Eintragen von Eisenoxyd in Salzsäure. Die konzentrierte Auflösung ist dunkelbraun, bei Verdünnung wird sie gelb.

Gelbes Blutlaugensalz, $K_4 Fe Cy_6 + 3 H_2 O$.

Geschichtliches. Dippel in Berlin erhielt um 1700 durch Erhitzen von Blut mit Kali eine Masse, die mit Eisen einen blauen Niederschlag gab, wie Diesbach in Berlin zufällig sah.

Darstellung. Es wird fabrikmässig gewonnen durch Schmelzen von 100 Teilen Pottasche mit 120—140 tierischen Substanzen und 10 Eisen. Die Pottasche wird zuerst in eisernen Birnen, oder weit häufiger in bis 100 Ztr. Beschickung fassenden Flammenöfen geschmolzen und die tierischen Substanzen mit Eisen in kleinen Portionen unter Umrühren zugegeben. Die Schmelzdauer beträgt etwa 4 Stunden. Nach dem Erkalten wird die Schmelze so mit Wasser behandelt, dass die Lauge 20—24° B. zeigt. Durch Krystallisation erhält man hieraus das Blutlaugensalz.

Fertig gebildet kann dasselbe in der glühenden Schmelze nicht vorhanden gewesen sein; denn wird Blutlaugensalz erhitzt, so zersetzt sich dasselbe in Cyankalium und kohlenhaltiges Eisen. Es muss also das Blutlaugensalz erst beim Auflösen der Schmelze sich gebildet haben. Dieselbe enthält Cyankalium und Schwefeleisen; letzteres ist aus dem Schwefel des Rohmaterials entstanden. Cyankalium und Schwefeleisen wirken bei Gegen-

wart von Wasser nach der Gleichung $6\ K\ Cy + Fe\ S = K_4\ Fe\ Cy_6 + K_2\ S$.

Eigenschaften. Das Blutlaugensalz krystallisiert in grossen, zitronengelben Säulen oder Tafeln, ist leicht löslich in Wasser, und entlässt bei 100° sein Krystallwasser. In der Glühhitze zersetzt es sich in Cyankalium und gekohltes Eisen.

Rotes Blutlaugensalz, $K_6\ Fe_2\ Cy_{12}$.

Darstellung. Leitet man in eine Auflösung von gelbem Blutlaugensalz Chlor so lange ein, bis Eisenchlorid nicht mehr hiedurch blau gefärbt wird, so zersetzt sich das gelbe Blutlaugensalz nach der Gleichung $2\ K_4\ Fe\ Cy_6 + 2\ Cl = K_6\ Fe_2\ Cy_{12} + 2\ K\ Cl$.

Eigenschaften. Es krystallisiert in dunkelroten Prismen, und gibt mit Eisenoxydulsalz das Turnbulls Blau.

Berlinerblau, $Fe_7\ Cy_{18} = Fe\ Cy_2\ .\ 2\ Fe_2\ Cy_6$.

Darstellung. Dieses 1704 von Diesbach in Berlin zufällig entdeckte Blau entsteht aus gelbem Blutlaugensalz und Eisenoxydsalz, z. B. $3\ K_4\ Fe\ Cy_6 + 2\ Fe_2\ Cl_6 = 3\ Fe\ Cy_2\ .\ 2\ Fe_2Cy_6 + 12\ K\ Cl$.

Eigenschaften. Es ist gepulvert dunkelblau, in Stücken tief blau mit Kupferglanz. Die feinste Sorte heisst Pariser Blau. Verdünnte Säuren sind ohne Wirkung darauf; Oxalsäure löst es auf als blaue Tinte; in Wasser ist es unlöslich. Löslich erhält man es durch wenig Eisenoxydsalz und viel gelbes Blutlaugensalz; der zuerst entstehende Niederschlag ist in Wasser löslich, sobald die Salze ausgewaschen sind.

Turnbulls Blau, $Fe_5\ Cy_{12} = 3\ Fe\ Cy_2\ .\ Fe_2\ Cy_6$.

Eisenoxydulsalz und rotes Blutlaugensalz gibt diesen blauen Niederschlag nach der Gleichung $K_6\ Fe_2\ Cy_{12} + 3\ Fe\ Cl_2 = 3\ Fe\ Cy_2\ .\ Fe_2\ Cy_6 + 6\ K\ Cl$.

Ferrosulfat, schwefelsaures Eisenoxydul, $Fe\ S\ O_4$.

Geschichtliches. Geber kannte den Eisenvitriol; mit Bestimmtheit erwähnt den grünen Vitriol Albertus Magnus.

Gewinnung. Derselbe wird im grossen gewonnen aus dem in der Natur vorkommenden $Fe\ S_2$. Von diesem verwittern die Wasserkiese leicht an der Luft. Man bildet daraus frei liegende Haufen, die feucht gehalten werden. Die Oxydation erfolgt unter bedeutender Temperaturerhöhung, die sich selbst bis zur Entzündung steigern kann.

Der Schwefelkies dagegen zeigt an der Luft wenig Neigung zur Oxydation; er wird deshalb in Retorten erhitzt, wodurch etwa der dritte Teil des Schwefels überdestilliert, während $^2/_3$ im Rückstand verbleiben. Dieser oxydiert sich nun leichter an der Luft. Solche Rückstände werden mit den bei früheren Auslaugungen verbliebenen gemengt und mit Holz in Haufen geschichtet. Durch Anzünden bringt man die Verwitterung in Gang, welche oft über ein Jahr dauert. Darauf wird ausgelaugt, die Lauge mit 20° B. in die Klärbehälter geleitet, dann in gusseisernen Kesseln bis zu 41° B. konzentriert und krystallisieren gelassen. Enthielt der Schwefelkies Kupferkies, so wird das Produkt Kupfervitriol haltig. Die Mutterlaugen, sowie der in den Klärbehältern und Pfannen sich absetzende Schlamm, von der Bereitung des Eisenvitriols herrührend, werden, da sie reich an schwefelsaurem Eisenoxyd sind, zur Bereitung des Vitriolöles benützt.

Eigenschaften. Der Eisenvitriol, $Fe\,S\,O_4 + 7\,H_2\,O$, krystallisiert monoklin; er ist blass bläulich-grün, und oxydiert sich an der Luft zu Oxydsalz. Bei stärkerem Erhitzen bildet sich, unter frei werden von $S\,O_2$ und $S\,O_3$, Eisenoxyd. Zur Lösung braucht 1 Teil Eisenvitriol $1^2/_3$ Teile kaltes und $^1/_3$ Teil siedendes Wasser. An der Luft oxydiert sich die Lösung unter Ausscheidung eines gelben Bodensatzes von basischem Ferrisulfat.

Anwendung. Der Eisenvitriol dient zur Herstellung des Berlinerblaus und der Tinte, zum Schwarzfärben, als Desinfektionsmittel u. s. w.

Ferrisulfat, schwefelsaures Eisenoxyd, $Fe_2\,(S\,O_4)_3$.

Versetzt man Eisenvitriollösung mit Salpetersäure und Schwefelsäure, so erhält man beim Eindampfen eine weissliche Salzmasse. Dieselbe bildet, in Wasser gelöst und mit Kaliumsulfat versetzt, beim Krystallisieren grosse Oktaeder von Eisenalaun, $K_2\,S\,O_4 + Fe_2\,(S\,O_4)_3 + 24\,H_2\,O$.

Ferrokarbonat, kohlensaures Eisenoxydul, $Fe\,C\,O_3$.

Kommt in der Natur als Spateisenstein vor, und wird künstlich erhalten aus Ferrosalz und Alkalikarbonat als Niederschlag, der sich rasch zu Oxyd oxydiert. In $C\,O_2$ haltigem Wasser ist es löslich und findet sich deshalb in den sogen. Stahlwassern.

Mangan, Mn = 55,07.

Vorkommen. Das wichtigste Manganerz ist der Braunstein oder Pyrolusit, $Mn O_2$. Der Braunit ist krystallisiertes $Mn_2 O_3$, der Manganit $Mn_2 O_3 . H_2 O$, der Hausmannit $Mn_3 O_4$, der Manganspat $Mn C O_3$, der Manganglanz Mn S.

Geschichtliches. Der Name leitet sich vom Magnet ab. Der Braunstein wurde nämlich früher mit dem Magneteisenstein verwechselt. Plinius erwähnt den Braunstein zum Glasfärben. Der Name Braunstein kommt bei Basilius Valentinus im 15. Jahrhundert vor. 1774 stellte Gahn durch Reduktion von Braunstein das Metall dar.

Darstellung. Das Metall Mangan wird erhalten durch Glühen seiner Oxyde mit Kohle unter Abschluss der Luft, oder durch Fluormangan und Natrium.

Eigenschaften. Es ist grauweiss, ähnlich dem Gusseisen, spröde und hart, von 6,8—8,0 sp. G. Es findet im reinen Zustand keine Verwendung, dagegen mit Eisen als sogen. Ferromangan, welches bis zu 80 Proz. Mn enthalten kann.

Nachweisung. Alkalien fällen weisses Hydroxydul. Ammoniak gibt bei Gegenwart von Salmiak keinen Niederschlag. Schwefelammonium fällt fleischrotes Mn S. Unterchlorigsaure Salze fällen wasserhaltiges $Mn O_2$.

Mit Bleisuperoxyd und Salpetersäure gelinde erwärmt, geben sie eine rote Lösung. Mit Alkalien bei Zutritt der Luft geschmolzen, bilden sie eine blaugrüne Masse von mangansaurem Alkali.

Manganoxydul, Mn O.

Es soll durch Glühen von $Mn O_2$ im Wasserstoffstrom entstehen als ein blassgrünes Pulver.

Manganhydroxydul, $Mn H_2 O_2$.

Es entsteht durch Fällung eines Manganoxydulsalzes durch Alkalien bei Ausschluss der Luft als ein weisser, an der Luft rasch braun werdender Niederschlag. Dasselbe ist eine starke Base. Die wasserhaltigen Salze krystallisieren rosenrot.

Manganoxyd, $Mn_2 O_3$.

Kommt als Braunit vor, und wird erhalten durch gelindes Erhitzen von Mangannitrat als schwarzes Pulver.

Der Manganit ist $Mn_2 O_3 . H_2 O$.

Manganhydroxyd, $Mn_2 H_6 O_6$, ist nicht bekannt. Die Manganoxydsalze sind sehr unbeständig.

Manganoxyduloxyd, Mn_3O_4.

Kommt als Hausmannit vor; es entsteht durch starkes Erhitzen eines Oxydes des Mangan, wobei die O-reicheren O zum Teil abgeben, z. B. $3 MnO_2 = Mn_3O_4 + 2 O$, und die O-ärmeren O aus der Luft aufnehmen, z. B. $3 MnO + O = Mn_3O_4$. Es ist ein braunes Pulver.

Mangansuperoxyd, MnO_2.

Kommt vor als Braunstein oder Pyrolusit (πῦρ, Feuer, λύω, ich wasche, weil er zum Entfärben des Glases dient) zu Ilefeld und Ilmenau. Derselbe dient zur Darstellung des Chlors; beim Erhitzen gibt er einen Teil seines Sauerstoffs ab. Wasserhaltiges MnO_2 bildet sich durch Einwirkung von Chlor oder Hypochloriten auf $MnCO_3$.

Mangansäure, H_2MnO_4.

Geschichtliches. Mangansaures Alkali wurde von Glauber 1659 erhalten; den Namen mineralisches Chamäleon gab ihm 1774 Scheele.

Darstellung. Sie ist nur in Salzen gekannt, da die frei gemachte Säure zerfällt unter Bildung von Übermangansäure. Durch Glühen von MnO_2 mit Alkali und Salpeter entsteht eine dunkelgrüne Masse, K_2MnO_4, Kaliummanganat, die sich in Wasser mit grüner Farbe löst, aber bald ins Violette übergeht; daher der Name mineralisches Chamäleon. In alkalischer Lauge löst es sich mit grüner Farbe, beim Ansäuern wird es rot durch Verwandlung in Übermangansäure.

Übermangansäureanhydrid, Mn_2O_7.

Wird erhalten durch Destillation von in Wasser gelöstem übermangansaurem Kali und Schwefelsäure bei 60—70° als violetter Dampf, der sich zu einer dicken Flüssigkeit verdichtet und bei 65° detoniert. Mit Wasser bildet es $HMnO_4$, Übermangansäure, eine tiefrote Flüssigkeit, die kräftigst oxydierend wirkt. Das $KMnO_4$, Kaliumpermanganat, wird aus einer Lösung des Kaliummanganats, K_2MnO_4, durch Einleiten von CO_2 und Krystallisieren gewonnen in purpurfarbigen Prismen. Die Lösung desselben wirkt stark oxydierend, und ist deshalb ein kräftiges Desinfektionsmittel.

Schwefelmangan, MnS.

Findet sich als Manganglanz- oder Manganblende. Schwefelammonium fällt aus Mangansalzen fleischrotes MnS, zersetzbar durch Säuren.

Manganchlorür, $Mn\,Cl_2$.

Entsteht in grosser Menge bei der Chlorbereitung. Um aus den $Mn\,Cl_2$ haltigen Laugen der Chlorfabriken wieder $Mn\,O_2$ zu gewinnen, wird die Lauge (1867 nach Weldon) mit Überschuss von Kalk versetzt und der Niederschlag durch Einwirkung erhitzter Luft in $Ca\,O \,.\, Mn\,O_2$ übergeführt, welches zur Entwicklung von Chlor benützbar ist.

Kobalt, Co = 59,02.

Geschichtliches. Mit Kobalt blau gefärbte Gläser waren schon den Griechen und Römern bekannt. Im 15. Jahrhundert erwähnt Basilius Valentinus das Mineral Kobalt. 1733 wurde Kobalt als Metall, allerdings noch unrein, gewonnen. Der Name stammt von Kobold, weil sich die Bergleute früher von Berggeistern geneckt glaubten, da das Erz lange Zeit keine Benützung hatte.

Vorkommen. Kobalt findet sich in der Natur als Kobaltkies, $Co_2\,S_3$; als Speiskobalt, $Co\,As_2$, welches in zinnweissen, regulären Krystallen vorkommt, besonders in Sachsen, Kurhessen, Böhmen, Ungarn u. s. w.; als Glanzkobalt, $Co\,As_2 \,.\, Co\,S_2$, welches sich in rötlich silberweissen, regulären Krystallen vorfindet in Westfalen, Schweden u. s. w.; als Kobaltblüthe, $Co_3\,(AsO_4)_2 + 8\,H_2\,O$, in Hessen, Sachsen u. s. w. vorkommend.

Gewinnung. Im Handel kommen geröstete Kobalterze vor unter dem Namen: Zaffer oder Safflor, in welchen Co, Ni, As, Fe, Cu u. s. w. vorkommt. Dieselben trägt man in schmelzendes saures schwefelsaures Kalium ein und glüht die Masse, bis keine weissen Nebel von $S\,O_3$ mehr ausgestossen werden. Mit Wasser behandelt geht nun bloss Kobaltsulfat in Lösung; durch das Glühen wurden nämlich alle Sulfate, bis auf Kobaltsulfat, zersetzt und in unlösliche Oxyde verwandelt. Das Arsen bleibt als arsensaures Eisen und Nickel ungelöst im Rückstand. Die Lösung wird mit $H_2\,S$ behandelt, und aus dem Filtrat durch $K_2\,C\,O_3$ das Kobalt gefällt. Der Niederschlag wird am besten in oxalsaures Kobalt verwandelt, und letzteres unter einer Decke von Glas zu einem Regulus verschmolzen.

Eigenschaften. Es ist stahlgrau, ins Weisse gehend, hart, aber hämmerbar, von 8,5—8,7 sp. G.; sein Schmelzpunkt ist gleich dem des reinen Eisens. Es wird vom Magnet angezogen und kann selbst magnetisch werden. Es ist luftbeständig bei gewöhnlicher Temperatur, in der Glühhitze oxydiert es sich.

Nachweisung. Kali fällt aus Kobaltsalzlösung einen

blauen, allmählich missfarbig werdenden Niederschlag; Ammoniak gibt einen ähnlichen, der sich jedoch im Überschuss sowie in Salmiak löst.

Kohlensaure Alkalien fällen einen pfirsichblütroten Niederschlag.

Schwefelammonium fällt schwarzes Schwefelkobalt; Schwefelwasserstoff gibt in saurer Lösung keinen Niederschlag. Dagegen ist das bereits gebildete Schwefelkobalt in verdünnten Säuren schwer löslich.

Gelbes Blutlaugensalz gibt einen grünen Niederschlag.

Oxalsäure fällt rosenrotes oxalsaures Kobalt.

Mit Kaliumnitrit erhält man in konzentrierter, neutraler Kobaltsalzlösung nach Zusatz von Essigsäure einen gelben Niederschlag.

Cyankalium fällt einen im Überschuss leicht löslichen Niederschlag.

Glas und Borax werden im geschmolzenen Zustand durch Kobaltverbindungen blau gefärbt.

Mit Thonerde geglüht entsteht eine blaue, mit Zinkoxyd eine grüne Masse.

Kobaltoxydul, $Co O$.

Entsteht durch Erhitzen von $Co H_2 O_2$ oder $Co C O_3$ bei Ausschluss der Luft als ein grünlich-braunes Pulver.

Kobalthydroxydul, $Co H_2 O_2$.

Versetzt man ein Kobaltsalz mit Kali, so entsteht ein blauer Niederschlag, welcher sich durch Kochen in rosenrotes, krystallinisches Hydroxydul verwandelt. Dasselbe oxydiert sich an der Luft und wird braun; es ist eine starke Base und bildet Salze, welche im krystallisierten, wasserhaltigen Zustand rot und im wasserfreien blau erscheinen.

Kobaltoxyd, $Co_2 O_3$.

Wird durch schwaches Glühen von $Co (N O_3)_2$ erhalten als braunschwarzes Pulver, das bei Glühhitze sich zersetzt in Oxydul unter Abgabe von Sauerstoff. Mit Säuren bildet es Oxydulsalze.

Kobaltoxyduloxyd.

Von den verschiedenen zwischen $Co O$ und $Co_2 O_3$ bekannten Verbindungen entsteht $Co_3 O_4$ bei mässiger Rotglut aus oxalsaurem oder salpetersaurem Kobalt als schwarzes Pulver,

das in Schwefelsäure löslich, dagegen in anderen Säuren, wie selbst in Königswasser, unlöslich ist.

Kobaltsaures Kalium.

Durch Erhitzen von Kaliumhydroxyd mit $Co\,C\,O_3$ entsteht eine in Wasser lösliche Masse, welche schwarze Krystalle von $(Co_3\,O_5)_2\,.\,K_2\,O + 3\,H_2\,O$ ausscheidet.

Schwefelkobalt.

$Co\,S$ ist durch Fällung eines Kobaltsalzes mit Schwefelammonium als schwarzer Niederschlag erhaltbar, welcher in verdünnten Säuren ziemlich schwer löslich ist.

$Co_2\,S_3$ findet sich in der Natur als Kobaltkies, und $Co\,S_2$ mit Arsenkobalt im Glanzkobalt.

Kobaltchlorür, $Co\,Cl_2$.

Wird als rote Lösung erhalten aus Kobaltoxydul und Salzsäure, woraus sich rote Krystalle ausscheiden, welche bei über 140° wasserfrei werden und nun blau erscheinen. Schreibt man mit einer stark verdünnten Lösung auf Papier, so ist nach dem Trocknen die Schrift kaum sichtbar; beim Erwärmen wird dann dieselbe blau, verschwindet aber rasch an feuchter Luft. (Sympathetische Tinte.)

Smalte.

Dieselbe ist ein durch Kobalt blau gefärbtes Glas, und wird erhalten durch Schmelzen von gerösteten Kobalterzen mit Quarz und Pottasche. Das so erhaltene dunkelblaue Glas wird durch Wasser abgeschreckt und dann gemahlen; es enthält etwa $6^1/_2$ Proz. $Co\,O$. Die Smalte ist ein sehr beständiges Blau, das durch Säuren nicht entfärbt wird.

Kam in den zur Smaltebereitung benützten Kobalterzen ausser Arsen auch Nickel, Kupfer, Silber u. s. w. vor, so findet sich am Boden des zur Schmelze dienenden Tiegels die sogen. Kobaltspeise, welche die genannten Metalle regulinisch enthält und aus etwa 50 Proz. Nickel und 40 Proz. Arsen besteht.

Kobaltultramarin.

Dasselbe, auch Thénards Blau genannt, wird erhalten durch Glühen von phosphorsaurem oder arsensaurem Kobalt mit Thonerde; es ist sehr beständig, wird jedoch jetzt seltener als früher verwendet.

Grüner Zinnober.

Dieses sogen. Rinmanns Grün wird erhalten durch Glühen von Zinkoxyd mit Kobaltnitrat.

Nickel, Ni = 58,67.

Vorkommen. Gediegen im Meteoreisen.

Der Kupfernickel oder Rotnickelkies ist $Ni\,As$ und besitzt eine kupferrote Farbe.

Der Nickelglanz ist $Ni\,S_2 . Ni\,As_2$.

Der Nickel- oder Haarkies ist $Ni\,S$.

Die Nickelblüte ist $Ni_3\,(As\,O_4)_2 + 8\,H_2\,O$.

Ferner finden sich Nickelverbindungen in den Kobalterzen.

Geschichtliches. Hiärne erwähnt 1694 den Kupfernickel. Er wurde früher für ein Kupfererz gehalten, und die vergeblichen Bemühungen, aus ihm Kupfer zu gewinnen, liessen ihm den Namen Nickel beilegen. 1751 erkennt Cronstedt bei der Untersuchung von Kobalterzen das Nickel als ein neues Halbmetall; 1754 fand er es im Kupfernickel. 1776 erkannte Engeström die in China gebräuchliche Metallegierung, Packfong, als Nickellegierung.

Gewinnung. Zur Gewinnung des Nickels dient hauptsächlichst die Kobaltspeise, welche gegen 50 Proz. Nickel und 40 Proz. Arsen enthält; sowie der geröstete Kupfernickel, $Ni\,As$.

Das Arsen derselben wird entfernt durch Zusammenschmelzen mit Schwefel und Soda als Schwefelarsen — Schwefelnatrium oder mit Soda allein als arsenigsaures Natrium. Meistens wird jedoch das Nickel auf nassem Weg gewonnen, wobei aus der schwefelsauren oder salzsauren Lösung durch wenig Kalkmilch und etwas Chlorkalk zunächst arsensaures Eisen und Kupfer gefällt werden, dann durch weiteren Chlorkalkzusatz das Kobalt, und schliesslich durch Kalkmilch das Nickel als $Ni\,H_2\,O_2$. Letzteres wird nach dem Trocknen durch Kohle reduziert.

Eine ausführlichere Beschreibung der Nickelgewinnungsverfahren würde den Raum eines kurzen Lehrbuches überschreiten; es sei hier verwiesen auf die Arbeiten von R. Flechner in Dingl. polyt. Journ. Band 231 und 232, von Schweder in Berg- und hüttenmännische Zeit. 1878 und 1879, von Badoureau ebendaselbst 1878, von Künzel im amtl. Bericht über die Wiener Weltausausstellung u. s. w.

Chemisch rein wird das Nickel hergestellt durch Erhitzen des oxalsauren Nickels bei Ausschluss der Luft.

Eigenschaften. Das Nickel ist silberweiss, mit einem Stich ins Gelbliche, stark glänzend, sehr dehnbar, magnetisch

und kann selbst Magnet werden. Es hat 8,8—9,2 als sp. G.; es dient zu Legierungen, besonders zu Neusilber und Scheidemünzen. Hämmerbar wird das Nickel durch Schmelzen mit etwas Blutlaugensalz, oder Mangan, oder Magnesium, oder 0,3 Proz. Phosphor. Nickelsalze dienen zur galvanischen Vernicklung.

Nachweisung. Kali fällt aus Nickelsalzen apfelgrünes Hydroxyd, welches durch H_3N gelöst wird.

Kohlensaure Alkalien fällen hellgrünes, basisch kohlensaures Nickel.

Schwefelammonium fällt braunschwarzes Schwefelnickel, welches sich im Überschuss mit brauner Farbe in geringer Menge auflöst.

Oxalsäure fällt allmählich grünes oxalsaures Nickel.

Unterchlorigsaures Salz fällt schwarzes Nickelhydroxyd.

Blutlaugensalz gibt einen grünweissen Niederschlag.

Nickeloxydul, NiO.

Durch Glühen von NiH_2O_2 als graugrünes Pulver erhaltbar.

Nickelhydroxydul, NiH_2O_2.

Aus Nickeloxydulsalzen fällt Kali dasselbe als einen apfelgrünen Niederschlag. Es bildet mit Säuren Salze, welche wasserhaltig grün, und wasserfrei gelb sind.

Nickeloxyd = Nickelsuperoxyd, Ni_2O_3.

Entsteht bei gelindem Glühen von NiO an der Luft als schwarzes Pulver, welches bei stärkerem Erhitzen unter Abgabe von O wieder NiO wird.

Nickelhydroxyd, $Ni_2H_6O_6$.

Entsteht durch Einwirkung von Chlor oder von unterchlorigsauren Salzen auf Nickelsalz bei Zusatz von Kali als schwarzes Pulver; bildet mit Säuren keine Salze.

Nickelsulfat, $NiSO_4$.

Durch Auflösen von $NiCO_3$ in Schwefelsäure bilden sich smaragdgrüne Krystalle von $NiSO_4 + 7H_2O$. Die Lösung gibt mit H_3N das zur Vernickelung dienende Ammonium — Nickelsulfat.

Chrom, Cr = 52,13.

Vorkommen. Der Chromeisenstein, $FeO . Cr_2O_3$, ist das wichtigste Chromerz.

Rotbleierz oder roter Bleispat ist $PbCrO_4$, chroms. Blei.

Geschichtliches. 1766 wird der sibirische rote Bleispat bekannt; 1797 fand Vauquelin hierin das Blei an eine Säure gebunden, welche das Oxyd eines neuen Metalles ist. Dasselbe erhielt den Namen von χρῶμα, Farbe, weil seine Verbindungen schön gefärbt sind.

Gewinnung. Das Metall Chrom lässt sich durch Reduktion des Oxydes durch Kohle erhalten, ferner aus Chromchlorid im Wasserstoffstrom durch Natrium.

Eigenschaften. Es ist hell, von 6,8 sp. G., und schwerer schmelzbar als Platin.

Nachweisung. Kali fällt aus Chromoxydsalzen Hydroxyd, das sich im Überschuss mit schön grüner Farbe löst; es scheidet sich jedoch beim Kochen dieser Lösung vollständig aus.

Durch Schmelzen von Chromverbindungen mit Salpeter und Alkali entsteht gelbes chromsaures Alkali.

Borax und Glas werden beim Schmelzen durch Chromverbindungen grün gefärbt.

Chromoxydul, CrO, und Chromhydroxydul, CrH_2O_2.

CrO ist wasserfrei noch nicht sicher hergestellt; das Hydroxydul wird erhalten durch Fällung von Chromchlorür mit Kali als braungelber Niederschlag. Dasselbe, sowie seine Salze sind sehr unbeständig, weil sie sich rasch oxydieren.

Chromoxyd, Cr_2O_3.

Wird erhalten durch Glühen des Hydroxydes, oder des chromsauren Quecksilberoxyduls, oder eines Gemenges von saurem chromsaurem Kalium mit Salmiak als ein grünes Pulver, welches heftig geglüht in Säuren fast unlöslich ist.

Chromhydroxyd, CrH_6O_6 (?).

Die Verbindung, der Formel CrH_6O_6 entsprechend, ist noch nicht hergestellt. H_3N fällt aus Chromoxydsalzen einen hellblauen Niederschlag von $Cr_2O_3 . 7 H_2O$; der nach dem Trocknen im Vacuum $Cr_2O_3 . 4 H_2O$ wird, während Kali oder Natron einen alkalihaltigen Niederschlag geben, der im Überschuss leicht löslich ist. Die Salze des Chromoxyds sind meistens violett; ihre Lösung wird beim Kochen in der Regel grün.

Chromsäureanhydrid, CrO_3.

Darstellung. Es wird gewonnen, indem man aus saurem chromsaurem Kalium und Schwefelsäure dasselbe auskrystallisieren lässt, sowie aus chromsaurem Baryum oder Blei durch Schwefelsäure.

Eigenschaften. Chromsäureanhydrid bildet scharlachrote, glänzende, rhombische Prismen, welche leicht löslich sind; es schmilzt bei 190°, wird leicht zu Chromoxyd reduziert und wirkt deshalb kräftig oxydierend, so dass z. B. Alkohol dadurch entzündet wird.

Die Chromsäure, $H_2 Cr_2 O_4$, ist im trockenen Zustand nicht bekannt, sondern nur in Lösung. Die Salze der Chromsäure heissen Chromate.

Giesst man Äther und tropfenweise Chromsäurelösung auf Wasserstoffsuperoxyd, so wird der Äther blau gefärbt, wahrscheinlich durch Bildung von Überchromsäure, deren Anhydrid $Cr_2 O_7$ sein würde.

Von den Chromaten wird fabrikmässig dargestellt sowohl das normale, gelb gefärbte Kalisalz, als auch das rote saure chromsaure Kalium.

Kaliumchromat, chromsaures Kalium, $K_2 Cr O_4$.

Darstellung. Es wird im grossen hergestellt durch Schmelzen von gemahlenem Chromeisenstein entweder mit Pottasche und Kalk in Flammenöfen bei Luftzutritt, oder mit Salpeter und Pottasche. Die gelbe Masse wird mit Wasser ausgelaugt, und aus der Lösung das Kaliumchromat auskrystallisieren gelassen.

Reiner erhält man es aus dem sauren Salz, welches sehr gut krystallisiert, durch Neutralisation seiner Lösung mit Pottasche.

Eigenschaften. Es krystallisiert in gelben, rhombischen Prismen. 100 Teile Wasser von 0° lösen 59 und von 100° 79 Teile desselben. Die Lösung ist schön gelb gefärbt, und gibt mit Barytsalz einen zitronengelben, mit Bleisalz einen gelben (Chromgelb), mit Silbersalz einen rotbraunen, mit Quecksilberoxydulsalz einen schön roten Niederschlag.

Kaliumbichromat, doppelchroms. Kalium, $K_2 Cr_2 O_7$.

Darstellung. Dasselbe wird erhalten, indem man die Lösung des neutralen Salzes mit soviel Säure versetzt, dass die Hälfte des Kaliums neutralisiert wird, wobei dann das rote Salz sehr schön auskrystallisiert.

Eigenschaften. Es bildet schöne, rote, trikline Säulen oder Tafeln, löst sich in 20 Teilen Wasser von 0° oder in 1 Teil von 100°. In der Weissglut, sowie beim Erwärmen mit

konz. Schwefelsäure gibt es Sauerstoff ab. Durch Kohle, Schwefel, Papier, Zeug u. s. w., wird es leicht reduziert. Alkohol gibt damit im Sonnenlicht schwarzes chromsaures Chromoxyd, $Cr_2O_3 . CrO_3$. Hierauf beruht auch die Lichtempfindlichkeit des Bichromats bei Gegenwart organischer Stoffe.

Chromchlorür, Chromochlorid, $CrCl_2$.

Erhaltbar durch Auflösen von Chrom in Salzsäure, oder durch gelindes Erhitzen von Chromchlorid, Cr_2Cl_6, in Wasserstoff. Es bildet weisse, seideglänzende Krystalle, die in Wasser mit blauer Farbe sich lösen; es zieht mit grösster Begierde Sauerstoff an, so dass es zur Absorption desselben benützt werden kann.

Chromchlorid, Chromichlorid, Cr_2Cl_6.

Wird durch Glühen von Chromoxyd mit Kohle im Chlorstrom gewonnen als sublimierbare, pfirsichblütrote Blättchen; es ist in Wasser fast unlöslich, dagegen leicht löslich in Wasser, welches nur eine Spur des Chlorürs enthält.

Chlorchromsäureanhydrid, CrO_2Cl_2.

Entsteht durch Destillation von Kaliumchromat mit Kochsalz und rauchender Schwefelsäure in roten Dämpfen, die sich zu einer roten Flüssigkeit kondensieren.

Chromalaun, $K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 24 H_2O$.

Wird erhalten aus Kaliumsulfat und Chromsulfat, oder aus Kaliumbichromat und Schwefelsäure durch Reduktion mit Weingeist oder schwefliger Säure. Derselbe bildet dunkelviolette Oktaeder, löslich in 7 Teilen Wasser von 15^0.

Von den unedlen Erzmetallen treten bloss als zweiwertig auf und bilden nur je ein Oxyd, Chlorid u. s. w., das Zink und das Kadmium.

Das Blei tritt auf als zweiwertig, z. B. im $PbCl_2$, und als vierwertig, z. B. im Bleitetramethyl, $Pb(CH_3)_4$, Bleiteträthyl, $Pb(C_2H_5)_4$.

Das Kupfer tritt auf als zweiwertiges Atom in den dem Oxyd entsprechenden Verbindungen, z. B. im $CuCl_2$, und als zweiwertiges Doppelatom in den dem Oxydul entsprechenden, z. B. im Cu_2Cl_2.

Zink, Zn = 65,29.

Vorkommen. Der edle Galmey oder Zinkspat ist $Zn\,C\,O_3$. Der Kieselgalmey ist $Zn_2\,Si\,O_4\,.\,H_2\,O$, die Zinkblende $Zn\,S$.

Geschichtliches. Die Legierung desselben mit Kupfer, das Messing kannten die Alten, ohne darin ein anderes Metall als Kupfer zu vermuten. Der Name Messing stammt vom Mossinözischem Erz (am schwarzen Meer), welches Aristoteles im 4. Jahrh. v. Chr. erwähnt. Das Wort Zink findet sich bei Basilius Valentinus im 15. Jahrh. Kunkel erkennt um 1700, dass der Galmey das Kupfer zu Messing macht, indem sein metallischer Teil in das Messing geht. Um 1730 wird Zink in England im grossen hergestellt.

Gewinnung. Zur Gewinnung des Zinks dient hauptsächlichst der Galmey, sowie auch die Zinkblende. Durch Rösten dieser Erze wird zunächst Zinkoxyd hergestellt, wobei der Galmey in Schacht- oder Flammenöfen kalciniert wird. Die Zinkblende wird zuvor zerkleinert und mürbe gebrannt, und dann erst geröstet, wobei $S\,O_2$ zur Schwefelsäurebereitung dient.

Die Gewinnung des Zinks aus dem Zinkoxyd ist zu gleicher Zeit ein Reduktions- und ein Destillationsprozess, wobei in Muffeln oder Röhren das Zinkoxyd durch Kohle reduziert und der Zinkdampf in Vorlagen kondensiert wird.

In Schlesien sind Muffeln aus feuerfestem Thon in Gebrauch, 3 Fuss lang und $1^1/_2$ hoch, von welchen 10 in einem Ofen liegen; in 24 Stunden ist die Destillation beendet. Die Muffeln haben die Form Fig. 39. Das destillierende Zink fliesst aus der Öffnung d aus. In Frankreich dient ein aus vier aneinander stossenden Öfen bestehender Reduktionsofen von je 9 Fuss Höhe, wobei in jedem Ofen 42 aus Thonröhren bestehende, 4 Fuss lange und $^1/_2$ Fuss weite Retorten liegen. Jede Röhre ist mit einem Vorstoss versehen, durch welchen das überdestillierte Zink abläuft. In 12 Stunden ist eine Destillation beendet.

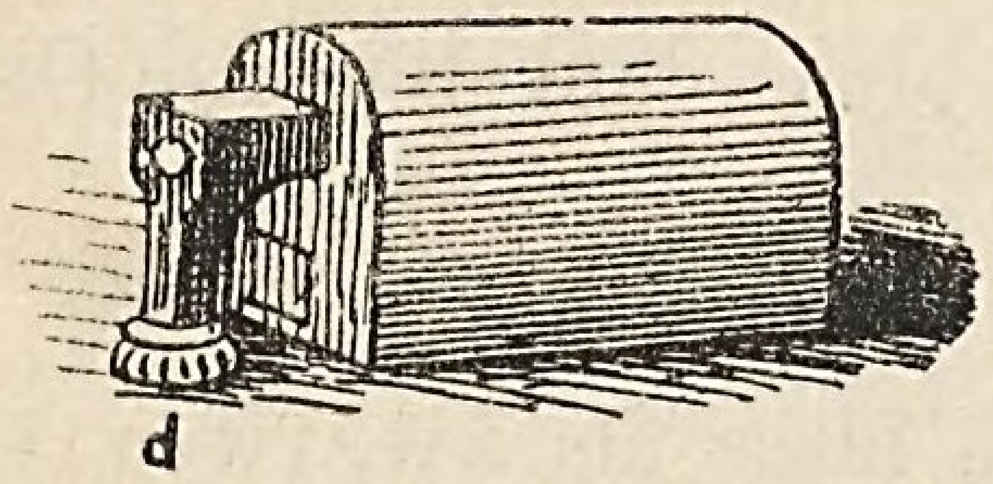


Fig. 39.

Bei der Destillation kondensieren sich die Zinkdämpfe zuerst zu Zinkstaub, welcher sehr fein verteilt ist und noch Kadmium, Arsen, Schwefel, Zinkoxyd u. s. w. enthält. Der Zinkstaub findet Anwendung zu Reduktionszwecken.

Das käufliche Zink enthält Verunreinigungen, besonders Blei, Eisen, Kadmium, Arsen, Antimon, Schwefel u. s. w.

Die Produktion an Zink beträgt gegen 6 Mill. Ztr. jährlich. Zur Reindarstellung wird das käufliche destilliert, wobei die flüchtigsten Teile, sowie die zuletzt übergehenden beseitigt werden. Chemisch rein erhält man es durch Reduktion von Zinkhydroxyd durch H oder C.

Die wichtigste Zinklegierung, das Messing, soll bei den Kupferlegierungen erwähnt werden.

Eigenschaften. Das Zink ist ein bläulich weisses, stark krystallinisches Metall von 6,8—7,2 sp. G. Bei gewöhnlicher Temperatur ist es spröde und nur das völlig reine Zink etwas dehnbar; zwischen 100—150^0 wird es hämmerbar und walzbar, aber bei 200^0 wieder sehr spröde. Es schmilzt bei 412—420^0 und siedet bei etwa 930^0 (nach Deville bei 1040^0). Sein Dampf entzündet sich an der Luft bei 500^0, und verbrennt mit grünlicher, helleuchtender Flamme zu Zinkoxyd (flores Zinci, lana philosophica), welches ein lockeres, weisses Pulver bildet.

Das Zink schützt das Eisen bei Berührung vor Oxydation (galvanisiertes Eisen).

Die meisten Erzmetalle werden aus ihren Salzlösungen durch Zink gefällt, z. B. Silber, Blei, Zinn, Kupfer u. s. w.

Nachweisung. Aus Zinksalzen fällen Kali, Ammoniak und kohlensaures Ammonium einen weissen Niederschlag, der im Überschuss des Fällungsmittels löslich ist.

Kohlensaures Natron fällt in der Siedhitze das Zink vollständig aus seinen Lösungen als basisch kohlensaures Zink.

Schwefelammonium fällt weisses ZnS, leichtlöslich in Säuren.

Blutlaugensalz gibt einen weissen Niederschlag.

Mit Kobaltlösung befeuchtet und geglüht, geben die Zinkverbindungen eine grüne Masse.

Zinkoxyd, ZnO.

Wird erhalten durch Verbrennen der Zinkdämpfe als ein weisses Pulver, das als Zinkweiss zur Anstreichfarbe dient, die durch H_2S nicht schwarz wird, wie das Bleiweiss.

Zinkhydroxyd, ZnH_2O_2.

Wird aus Zinksalzlösung zunächst durch Kali gefällt als weisser, flockiger Niederschlag, der sich im Überschuss von Kali leicht auflöst, die Rolle einer Säure spielend.

Zinkchlorid, $ZnCl_2$.

Entsteht durch Erhitzen von Zink im Chlorstrom, und in

wässeriger Lösung durch Zink und Salzsäure. Dasselbe bildet eine weisse Masse, die bei 100° schmilzt und in der Rotglut flüchtig ist. Es zieht mit grosser Begierde Wasser an, und wirkt deshalb in dieser Beziehung wie Schwefelsäure. Seine Lösung dient zum Imprägnieren von Holz und zur Konservierung anatomischer Präparate. Ein Teil Zink, gelöst in H Cl und versetzt mit einem Teil Salmiak, dient als Lötwasser, indem es die Oberfläche der Metalle vom Oxyd reinigt.

Zinksulfat, $Zn\,S\,O_4$.

Darstellung. Wird gewonnen aus der Zinkblende, welche beim Rösten zu in der Hitze ziemlich beständigem $Zn\,S\,O_4$ sich oxydiert. Die geröstete Masse wird mit Wasser ausgelaugt, die Lösung konzentriert und zum Krystallisieren gebracht. Die Krystalle werden geschmolzen und, nachdem die Unreinigkeiten an der Oberfläche abgeschöpft sind, in Formen gegossen.

Reiner erhält man es durch Auflösen von Zink in Schwefelsäure.

Eigenschaften. Es krystallisiert mit 7 H_2O als Zinkvitriol in farblosen Prismen, von welchen 100 Teile Wasser bei 0° 138 und bei 100° 653 Teile lösen.

Es dient zur Konservierung des Holzes, als Desinfektionsmittel u. s. w.

Schwefelzink, Zn S.

In der Natur als Zinkblende vorkommend; künstlich wird es erhalten als weisser Niederschlag durch Schwefelammonium und Zinklösung; durch Säuren ist es leicht zersetzbar.

Kadmium, Cd = 112,09.

Vorkommen. Es ist ein Begleiter des Zinks und wird bei der Gewinnung des Zinks aus den zuerst übergehenden Dämpfen erhalten, da es flüchtiger ist als das Zink.

Ausserdem findet sich Cd S als Greenokit.

Geschichtliches. 1817 beobachtete Stromeyer in einem gelblichen Zinkoxyd das Oxyd eines neuen Metalles, welchem er den Namen gab von cadmia fornacum, d. i. Ofenbruch, oder Abfall von Hüttenprozessen, hier des Zinks.

Gewinnung. Es wird erhalten, indem man aus sauren Lösungen des Kadmium haltigen Zinks durch H_2S das gelbe Cd S fällt; dieses in konz. H Cl löst, durch kohlensaures Ammonium fällt und den Niederschlag mit Kohle glüht, wodurch Kadmium reduziert wird, und dann überdestilliert werden kann.

Eigenschaften. Kadmium ist weiss mit einem Stich ins Bläuliche, glänzend, biegsam und dehnbar, von 8,6—8,8 sp. G., schmilzt bei 320° und siedet bei 860° (nach Deville, nach Becquerel bei 720°). Sein Dampf besitzt nur die Hälfte der normalen Dichte.

Nachweisung. H_2S fällt aus Kadmiumlösungen auch bei Gegenwart von Säuren gelbes CdS.

Mit Soda auf der Kohle geglüht geben Kadmiumverbindungen einen braunen Beschlag.

Kadmiumoxyd, CdO.

Entsteht durch Verbrennen von Kadmium an der Luft, oder durch Glühen von CdH_2O_2 und $CdCO_3$ als ein braungelbes bis dunkelbraunes Pulver.

Kadmiumhydroxyd, CdH_2O_2.

Entsteht als ein weisser Niederschlag aus Kadmiumsalz und Kali, unlöslich im Überschuss, dagegen löslich in H_3N.

Schwefelkadmium, CdS.

Bildet den Greenokit. Künstlich wird es erhalten aus Kadmiumsalzlösung durch H_2S als gelber Niederschlag, — das Kadmiumgelb des Handels.

Blei, Pb = 206,94.

Vorkommen. Das wichtigste Bleierz ist der Bleiglanz, PbS; er bildet Hexaeder und Oktaeder und ist sehr verbreitet am Harz, in Freiberg, Böhmen, Ungarn, Schweden u. s. w.

Das Weissbleierz ist $PbCO_3$.

Das Rotbleierz $PbCrO_4$.

Das Gelbbleierz $PbMoO_4$.

Das Grünbleierz $3Pb_3(PO_4)_2 + PbCl_2$.

Geschichtliches. Das Blei scheint schon den Israeliten bekannt gewesen zu sein. In der ältesten griechischen Übersetzung heisst es μόλιβος; Plinius nennt es plumbum nigrum; er erwähnt das Löten desselben durch Zinn und die Leichtflüssigkeit der Blei-Zinnlegierungen. Das Bleioxyd heisst bei Dioskorides μόλυβδος κεκαυμένος und bei Plinius plumbum ustum. Mennige war Dioskorides und Plinius bekannt; letzterer gebraucht dafür, wie für Zinnober, die Bezeichnung minium. Das Bleiweiss beschreibt Theophrast im 4. Jahrhundert v. Chr.; Plinius und Dioskorides nennen es cerussa und psimmythium.

Gewinnung. Das wichtigste Erz ist der Bleiglanz, PbS, mit 86,5 Proz. Blei und Spuren von Silber, (bis $^1/_2$ und 1 Proz.)

Die Reduktion des Schwefelbleis geschieht

a) in Flammen-, b) in Herd-, c) in Schacht-Öfen.

Die beiden ersteren eignen sich für reine Erze; der Herdofen kommt billig in der Anlage und verbraucht wenig Brennstoff, jedoch mit grösserem Bleiverlust.

a) In Flammenöfen. In den englischen werden etwa 20 Ztr., in den neueren bis 75 Ztr. reiner Bleiglanz zunächst bei nur 500—600° geröstet; dadurch verbrennt ein Teil des Schwefels zu SO_2, während neben unzersetztem PbS sich PbO und $PbSO_4$ bilden. Wird nun plötzlich stärkere Hitze verwendet, so treten folgende Prozesse ein:

$$PbS + 2\,PbO = SO_2 + 3\,Pb, \text{ und}$$
$$PbS + PbSO_4 = 2\,SO_2 + 2\,Pb.$$

Es entsteht somit metallisches Blei.

Während dieser Periode müssen die Massen öfters durchgerührt und umgeschaufelt werden; das am Anfang austretende Blei ist reiner und heisst Jungfernblei.

b) Im Herdofen. Derselbe ist ein kleiner Gebläseofen mit einem Herd von $1/2$ Meter Höhe. Man entzündet auf dem Herd Holz oder Torf, gibt reinen Bleiglanz dazu und setzt das Gebläse in Thätigkeit. An den kälteren Stellen geht das Rösten vor sich, an den heisseren erfolgen dann dieselben Reaktionen, die bei dem Flammenofen erwähnt wurden, so dass also Blei gewonnen wird.

c) In Schachtöfen. Dieselben eignen sich für unreinere, besonders SiO_2 haltige Glanze. Bleireiche und an Silber arme Erze mit viel kieseligen Beimengungen werden darin durch die Niederschlagarbeit, d. i. durch Eisen, reduziert. An fremden Metallen, wie Kupfer, Antimon, Arsen u. s. w. reiche Glanze unterwirft man der Röstarbeit.

Die grossen Schachtöfen (Pilzöfen) haben eine Höhe bis zu $9^1/_2$ Meter; die kleineren (Krummöfen) von 1,3—2,2 Meter.

α) Niederschlagarbeit. Da dieselbe durch metallisches Eisen kostspielig wird, so sucht man jetzt letzteres durch Eisenfrischschlacken, Eisensteine, oder eisenreiche Kupfererzschlacken zu ersetzen, wobei im Schachtofen daraus metallisches Eisen reduziert wird, welches das PbS zerlegt nach der Gleichung $PbS + Fe = FeS + Pb$.

β) Röstarbeit. Dabei setzt man dem an fremden Schwefelmetallen reichen Bleiglanz saure Schlacken zu, so dass die frem-

den, durch das Rösten gebildeten Metalloxyde mit Si O_2 in die Schlacke eingehen und das reduzierte Blei (als Werkblei) austritt. Der reine, aber quarzige Bleiglanz wird zuerst bei nicht hoher Temperatur geröstet und dann im Schachtofen mit eisenhaltigen Zuschlägen niedergeschmolzen, wobei Si O_2 als kieselsaures Eisenoxydul in die Schlacke eingeht.

(Die Beschreibung der neueren Hüttenprozesse zur Bleigewinnung siehe Berg- u. hüttenm. Zeit. 1883, Seite 28 und 82, sowie 1882, Seite 300 u. s. w.)

Die Bleiproduktion beträgt gegen 10 Mill. Ztr. jährlich.

Eigenschaften. Das Blei ist sehr weich, hat ein sp. G. von 11,3, schmilzt bei 326—334° und oxydiert sich beim Erhitzen an der Luft zunächst zu Suboxyd, Pb_2 O, und dann zu Oxyd, Pb O. Bei Einwirkung von Luft und Wasser auf Blei können sich nicht unmerkliche Bleimengen auflösen; ein Umstand, der bei zu Wasserleitungen dienenden Bleiröhren zu beachten ist.

Durch verdünnte Schwefelsäure wird besonders unreines Blei in der Kälte nicht angegriffen.

Nachweisung. H_2 S fällt aus Bleisalzen schwarzes Pb S, auch bei Gegenwart einer Säure.

H Cl und Chlormetalle fällen schwer lösliches, weisses Pb Cl_2.

H_2 S O_4 und lösliche Sulfate fällen sehr schwer lösliches, weisses Pb S O_4.

Chromsaures Kalium fällt Chromgelb, Pb Cr O_4.

H_3 N gibt einen im Überschuss unlöslichen Niederschlag.

Kali fällt Hydroxyd, löslich in grossem Überschuss.

Kohlensaure Alkalien fällen kohlensaures Blei.

Auf der Kohle mit Soda erhitzt, geben alle Bleiverbindungen Metallkorn mit einem gelben Beschlag.

Bleisuboxyd, Pb_2 O.

Das Blei überzieht sich an der Luft mit einer Haut von Suboxyd, namentlich im geschmolzenen Zustand.

Es wird auch erhalten durch gelindes Erhitzen von oxalsaurem Blei bei Abschluss der Luft als ein mattes, schwarzes Pulver.

Bleioxyd, Pb O.

Durch Glühen von salpetersaurem oder oxalsaurem Blei entsteht gelbes Bleioxyd. Erhitzt man Blei bei Luftzutritt so stark, dass das gebildete Oxyd schmilzt, so erhält man die Blei-

glätte, welche hellgelb (Silberglätte) oder rotgelb (Goldglätte) ist; erstere entsteht bei rascher, letztere bei langsamer Abkühlung. Erhitzt man Blei bei Luftzutritt nicht so stark, dass das Oxyd schmilzt, so erhält man ein zartes, gelbes Pulver, das Massicot.

Bleihydroxyd, $Pb\,H_2\,O_2$.

Wird durch Fällung eines Oxydsalzes mit geringem Überschuss von Kali erhalten als ein weisser Niederschlag, der rotes Lackmus bläut. Bildet sich auch bei Einwirkung von $C\,O_2$ freier Luft und Wasser auf Blei.

Bleisesquioxyd, $Pb_2\,O_3$.

Es entsteht aus einer Auflösung von Bleioxyd in Kalilauge durch Hypochlorite als ein rotgelbes Pulver. Bildet keine Salze.

Bleisuperoxyd, $Pb\,O_2$.

Es wird am leichtesten aus Mennige und verdünnter Salpetersäure erhalten, in welcher es unlöslich ist.

Es bildet sich auch auf elektrolytischem Wege aus einer Bleisalzlösung am + Pole.

Dasselbe ist dunkelbraun bis rotbraun; es entlässt beim Glühen O und wird zu Pb O. In $S\,O_2$ erglüht es unter Bildung von Sulfat, denn $S\,O_2 + Pb\,O_2 = Pb\,S\,O_4$.

Mennige, $Pb_3\,O_4$.

Entsteht aus dem fein gemahlenen Massicot, welches in Muffeln 15—20 Stunden lang bei Luftzutritt so erhitzt wird, dass die Kanten der Muffel eben rot zu erscheinen beginnen, (etwa 300—450°), da eine höhere Temperatur die Mennige zersetzt; darauf wird sehr langsam bei Luftausschluss erkalten gelassen.

Die Mennige bildet ein scharlachrotes Pulver und entspricht, nachdem freies Bleioxyd durch verdünnte, kalte Essigsäure entfernt worden ist, der Formel $Pb_3\,O_4 = 2\,Pb\,O\,.\,Pb\,O_2$. Salpetersäure löst daraus Pb O auf und lässt $Pb\,O_2$ ungelöst zurück.

Sie dient als rote Farbe, gibt mit Leinöl den Mennigkitt und wird zur Bleiglasfabrikation verwendet.

Schwefelblei, Pb S.

Der natürliche Bleiglanz ist Pb S; derselbe krystallisiert in Würfeln. Aus Bleilösung fällt $H_2\,S$ schwarzes Pb S auch bei Gegenwart einer Säure.

Bleichlorid, $PbCl_2$.

Wird durch Fällung eines Bleisalzes mit HCl oder aus PbO und HCl erhalten. Es ist weiss, löst sich in 105 Teilen Wasser von $16\frac{1}{2}^0$ und in 30 von 100^0, schmilzt leicht und erstarrt als hornartige Masse, (daher der Name Hornblei). $PbCl_2$ verbindet sich in mehreren Verhältnissen mit PbO zu Oxychloriden.

So ist sogen. Turners Gelb $PbCl_2 . 3 PbO$, und entsteht aus Bleioxyd und Kochsalzlösung. Cassler Gelb ist $PbCl_2 . 7 PbO$; es wird durch Schmelzen von 10 Teilen PbO mit 1 Teil NH_4Cl unter Abscheidung von Pb und N erhalten.

Bleikarbonat, kohlensaures Blei, $PbCO_3$.

Das natürliche Weissbleierz ist $PbCO_3$. Durch Fällung eines Bleisalzes mit kohlensaurem Alkali wird basisch kohlensaures Blei erhalten. Gleichfalls basisch kohlensaures Blei ist das

Bleiweiss, $2 PbCO_3 . PbH_2O_2$.

Darstellung. Man erzeugt durch Einwirkung von Luft, Wasser und Essigsäure aus Blei oder PbO basisch essigsaures Blei, $Pb(C_2H_3O_2)_2 + 2 PbO$; dieses wird durch CO_2 zersetzt in neutrales essigsaures Blei, $Pb(C_2H_3O_2)_2$, und in neutrales kohlensaures Blei. Letzteres wird durch das überschüssige basisch essigsaure Blei in basisch kohlensaures Blei verwandelt. Die dabei frei werdende Essigsäure gibt durch Auflösen von weiterem Blei oder PbO wieder basisch essigsaures Blei.

Auf diesem Prinzip beruhen alle Methoden der Bleiweissgewinnung.

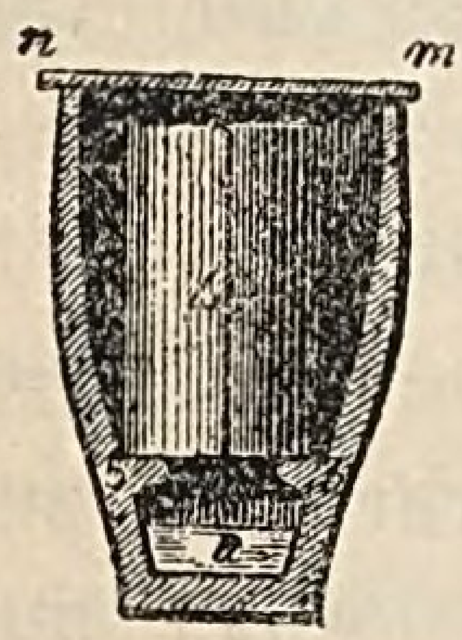


Fig. 40.

a) Holländische Methode. Bei derselben stellt man (Fig. 40) spiralförmige Bleiplatten Z von 0,12 Meter Breite und 1 Meter Höhe in irdene, etwa 0,25 Meter hohe Töpfe auf Vorsprüngen b; am Boden kommt Bieressig nach a. Die Tiegel werden mit Bleiplatten n m bedeckt; man gibt dann eine Reihe derselben in Pferdemist, durch dessen Fäulnis eine Temperatur bis zu 70^0 entsteht und CO_2 gewonnen wird. Nach 4—6 Wochen öffnet man die Tiegel; das beim Aufrollen der Spiralen abfallende Bleiweiss heisst Schieferweiss.

Ein ähnliches, besonders in Österreich eingehaltenes Verfahren ist die deutsche Methode, wobei man Bleiplatten in ver-

schliessbare Kästen hängt, in welche Essig, Hefe, sowie Pottasche eingegeben werden. Der Raum wird 2—3 Wochen lang auf 30—50° geheizt.

b) Französische Methode. Man bereitet zunächst basisch essigsaures Blei durch Auflösen von viel Bleiglätte in Essig und leitet CO_2, gewonnen durch Verbrennen von Coaks, ein. Dadurch bildet sich Bleiweiss, und die fast nur Essigsäure haltende Flüssigkeit wird durch weitere Bleiglätte wieder in basisch essigsaures Blei verwandelt.

c) Englische Methode. Bleiglätte wird unter Zusatz von 1 Teil neutralem essigsaurem Blei mit Wasser zu einem Teig angerührt und in einem Apparat mit Rührvorrichtung der Wirkung der CO_2 ausgesetzt.

Eigenschaften. Das französische Bleiweiss hat ein geringeres Volumgewicht als das holländische, und deshalb auch ein geringeres Deckvermögen. Das holländische ist öfters gelblich durch Spuren von PbS.

Häufig wird das Bleiweiss mit Schwerspat, Gips oder Kreide versetzt.

Bleisulfat, schwefels. Blei, $PbSO_4$.

Wird hauptsächlich als Nebenprodukt erhalten durch Fällung; es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Ammoniaksalzen. Mit chromsaurem Kalium gibt es Chromgelb.

Bleinitrat, salpeters. Blei, $Pb(NO_3)_2$.

Wird durch Auflösen von Blei oder Bleiglätte in verdünnter Salpetersäure gewonnen; es bildet wasserfreie Oktaeder, leicht löslich in Wasser; beim Erhitzen gibt es Sauerstoff und Untersalpetersäure ab. Es wird verwendet zur Herstellung von Zündschnüren.

Bleichromat, chroms. Blei, $PbCrO_4$.

Findet sich in der Natur als Rotbleierz. Wird aus Bleilösung durch Fällung mit chromsaurem Kalium erhalten; zur Chromgelbgewinnung benützt man häufig auch Chlorblei und schwefelsaures Blei.

Es besitzt eine schöne, gelbe Farbe und wird als Chromgelb verwendet. In der Hitze oxydiert es organische Stoffe vollständig; es wird deshalb zur organischen Elementaranalyse benützt.

Behandelt man das Chromgelb in der Wärme mit schwacher

Kalilauge, so verwandelt es sich in ein zinnoberrotes Pulver, sogen. Chromrot oder Chromzinnober, welches basisches Salz, $Pb\,Cr\,O_4 + Pb\,O$, ist. Besonders schön wird dasselbe erhalten durch Eintragen kleiner Partien von Chromgelb in schmelzenden Salpeter.

Kupfer, Cu = 63,32.

Vorkommen. Das Kupfer findet sich auch gediegen in der Natur; es wird in Thüringen, Sizilien, Schweden, China, Japan u. s. w. gefunden.

Das wichtigste Kupfererz ist der Kupferkies, $Cu\,S\,.\,Fe_2\,S_3$; derselbe krystallisiert quadratisch und ist messinggelb.

Der Kupferglanz ist $Cu_2\,S$, von schwarzer bis blaugrauer Farbe.

Das Buntkupfererz ist $3\,Cu_2\,S\,.\,Fe_2\,S_3$, von kupferroter bis braunschwarzer Farbe.

Das Rotkupfererz ist $Cu_2\,O$; krystallisiert in Oktaedern.

Der Kupferlasur ist $2\,Cu\,C\,O_3\,.\,Cu\,H_2\,O_2$; bildet lasurblaue, klinorhombische Krystalle.

Der Malachit ist $Cu\,C\,O_3\,.\,Cu\,H_2\,O_2$; bildet smaragdgrüne rhombische Krystalle; findet sich besonders in Sizilien.

Geschichtliches. Das Kupfer ist als Legierung eher als das Eisen verwendet worden. Die früheren Bezeichnungen dafür sind χαλκός, von der Stadt Chalcis, und aes. Das Wort cuprum, Kupfer, ist entstanden aus aes cyprium. Das Färben des Glases durch Kupfer erwähnt Theophrast um 300 v. Chr.; das durch Kupferoxydul rot gefärbte bespricht Plinius. Der Kupfervitriol wird erwähnt von Dioskorides und Plinius, allerdings nur ein Eisenvitriol haltiger. Geber bezeichnet den Kupfervitriol als Vitriol aus Cypern.

Gewinnung. Das meiste Kupfer wird aus den geschwefelten Erzen, besonders dem Kupferkies, gewonnen und zwar auf trockenem und auf nassem Wege. Letzterer wird besonders für arme Erze, sowie für an Gold und Silber reiche verwendet.

a) Kupfergewinnung auf trockenem Wege. Die Gewinnung aus den Schwefelerzen gründet sich darauf, dass die fremden, unedlen Metalle, wie Eisen, Antimon, Arsen, Blei u. s. w. eine grössere Affinität zu O besitzen als Kupfer, während letzteres zu S grössere Verwandtschaft zeigt. Die geschwefelten Erze werden deshalb zunächst bei Luftzutritt geröstet, ohne dass eine Schmelzung eintritt, wodurch neben unzersetztem Schwefelmetall Sulfate und Oxyde entstehen. Wird nun die geröstete

Masse mit Schlackenmaterial und Kohle niedergeschmolzen, so gehen die fremden Metalloxyde in die Schlacke, während Kupferoxyd zu Metall reduziert wird und mit den Schwefelmetallen zum sogen. Rohstein zusammenschmilzt. Ein reiner Rohstein wird nun fast völlig vom S abgeröstet, und dann wieder mit Schlacke und Kohle niedergeschmolzen, wodurch die fremden Oxyde in die Schlacke eingehen, und das Cu O zu Cu reduziert wird als sogen. Schwarzkupfer, welches noch fremde Metalle enthält. Ist der Rohstein dagegen zu unrein, enthält er besonders viel Antimon und Arsen, so würde er durch die erwähnte Behandlung ein sehr unreines Schwarzkupfer geben; er wird deshalb nur schwach geröstet, mit Schlacke und Kohle niedergeschmolzen, wobei ein Teil der Verunreinigungen in die Schlacke eingeht, und dies Verfahren öfters wiederholt, bis eine genügende Reinheit des Schwarzkupfers durch Entfernung von Antimon, Arsen u. s. w. erzielt ist.

Die oxydischen Kupfererze werden, da sie keiner Röstung bedürfen, direkt auf Schwarzkupfer verschmolzen.

Das Schwarzkupfer muss noch dem Garmachen oder Raffinieren unterworfen worden, welches in einem Oxydationsschmelzen besteht, wobei die fremden Metalle und S sich leichter oxydieren als Cu, und als Garschlacken auf die Oberfläche gelangen. Am schwierigsten wird dabei Antimon, Arsen und Nickel entfernt. Da hiedurch das Kupfer leicht übergar wird, d. h. sich teilweise zu Cu_2O oxydiert, so wird es durch Kohle und Umrühren mit Holzstangen reduziert, sogen. Polen (von poling, schäumen). Beim Garmachen oxydiert sich S zu SO_2 und verursacht das Kupfersprühen.

In England werden alle Operationen der Kupfergewinnung in Flammenöfen vorgenommen, während in Deutschland und Schweden der Schachtofen gebräuchlich ist. Zweckmässig kombiniert man die beiden in der Art, dass das Rösten der S haltigen Erze, unter Gewinnung von SO_2 zur Schwefelsäurefabrikation, sowie das Niederschmelzen in Schachtöfen vorgenommen und für die Konzentration des Steins sowie für das Raffinieren der Flammenofen gewählt wird.

b) Kupfergewinnung auf nassem Wege. Dazu eignen sich die oxydischen Erze, die direkt mit Salzsäure behandelt werden; die S haltigen lässt man zuvor verwittern, oder röstet sie zu Sulfaten. An manchen Orten finden sich auch Kupfervitriol haltige Grubenwässer.

Aus solchen Lösungen wird das Kupfer bei Luftabschluss durch Eisen oder auf elektrochemischem Wege gefällt. Manchmal wird auch durch H_2S ein Niederschlag von CuS bewirkt, welcher auf Cu verarbeitet wird.

Die Kupferproduktion in England betrug im Jahre 1880 eine Million Ztr., wovon nur 73.000 Ztr. aus englischen Erzen. Nord-Amerika produzierte (1881) 640.000 Ztr. Deutschland (1882) 400.000 Ztr.

Chemisch rein wird das Kupfer erhalten durch Fällung einer Kupfersalzlösung mit Eisen oder Zink, sowie durch Glühen von CuO in H.

Eigenschaften. Das Kupfer krystallisiert im tesseralen System und schmilzt bei 1054°, (nach älteren Angaben bei 1173°); geschmolzen absorbiert es H und SO_2 und wird beim Erstarren blasig durch Entweichen dieser Gase. Das reine Kupfer ist — nach Gold und Silber — das dehnbarste Metall und leitet sehr gut Elektricität und Wärme. Es lässt sich leicht schweissen, und hat das sp. G. von 8,9. An feuchter Luft überzieht es sich mit dem giftigen Grünspan. In HCl ist es bei Luftausschluss unlöslich.

Nachweisung. Die Kupferoxydsalze geben mit Kali einen Niederschlag von hellblauer Farbe, der in der Siedhitze schwarz wird.

Ammoniak löst den zuerst entstehenden Niederschlag zu einer tief blauen Flüssigkeit.

H_2S fällt braunschwarzes CuS.

Blutlaugensalz gibt noch in der verdünntesten Lösung einen braunroten Niederschlag.

Borax und Glas werden bläulichgrün gefärbt.

Die Flamme wird durch Kupfersalze blaugrün.

Mit Soda auf der Kohle geglüht geben die Kupferverbindungen rotes, metallisches Kupfer.

Kupferoxydul, Cu_2O.

Findet sich in der Natur als Rotkupfererz; es bildet sich beim Glühen von Cu mit CuO, ferner durch Reduktion von Kupferoxydsalz mittels Traubenzucker bei Gegenwart von überschüssigem Alkali. Es ist rot und dient zur Darstellung roter Gläser.

Ein gelbes Hydroxydul entsteht aus dem Hydroxyd durch Reduktion mit Milchzucker bei Gegenwart von Soda; dasselbe liefert leicht oxydierbare Salze.

Kupferoxyd, $Cu O$.

Entsteht durch Glühen von Kupfer an der Luft oder durch Erhitzen von $Cu (N O_3)_2$ als ein schwarzes Pulver.

Das aus metallischem Kupfer beim Glühen an der Luft erhaltene dient zur Elementaranalyse, da es in der Hitze organische Stoffe vollständig verbrennt.

Kupferhydroxyd, $Cu H_2 O_2$.

Entsteht aus Kupferoxydsalz und Kali als hellblauer Niederschlag, der beim Erwärmen unter Wasser schwarz wird. Im Handel heisst es Bremerblau. In den Salzen bildet das Kupferoxyd eine starke Base.

Kupfersulfür, $Cu_2 S$.

Findet sich in der Natur als Kupferglanz und in Verbindung mit $Fe_2 S_3$ im Kupferkies und Buntkupfererz. Es entsteht durch Verbrennen von Kupfer in Schwefeldampf. Dasselbe ist schwarz ins bleigraue gehend; schmilzt leichter als Kupfer und gibt durch Rösten $Cu S O_4$ und $Cu O$.

Kupfersulfid, $Cu S$.

Bildet in der Natur den sehr seltenen, schwarzblauen Kupferindig. Der durch Fällung eines Kupfersalzes durch $H_2 S$ erhaltene, schwarze Niederschlag soll nicht $Cu S$, sondern $Cu_4 S_3$ mit Schwefel sein.

Kupferchlorür, $Cu_2 Cl_2$.

Wird erhalten durch Glühen von Kupfer in Chlor, sowie durch Reduktion von $Cu Cl_2$ durch Cu oder Zinkstaub. Es bildet weisse Krystalle, die in Wasser unlöslich, aber löslich in $H Cl$ sind.

Kupferchlorid, $Cu Cl_2$.

Entsteht durch Auflösen von Kupfer in Königswasser oder in $H Cl$ bei Zutritt der Luft, sowie aus $Cu O$ und $H Cl$. Wasserfrei ist es braungelb; die Lösung ist smaragdgrün und bei grosser Verdünnung hellblau. Schreibt man mit einer verdünnten Auflösung auf Papier, so ist nach dem Trocknen die Schrift nicht sichtbar; sie wird aber beim Erwärmen braungelb, wie alte Tinte, und verschwindet wieder an feuchter Luft.

Kupfersulfat, schwefels. Kupfer, $Cu S O_4$.

Darstellung. Der Kupfervitriol, $Cu S O_4 . 5 H_2 O$, wird fabrikmässig gewonnen entweder durch Auflösen des aus dem

Cu S entstandenen Vitriols oder durch Auflösen von Kupferstein oder Schwarzkupfer in Schwefelsäure zum Zwecke der Silbergewinnung. Auch die Abbrände, welche durch Rösten Schwefelkupfer haltiger Eisenkiese bei der Schwefelsäurefabrikation erhalten werden, geben durch Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure zunächst fast eisenfreien Kupfervitriol, während die späteren Laugen eisenhaltig werden.

In den Gruben, welche geschwefelte Kupfererze enthalten, bildet sich durch Verwitterung im Grubenwasser gelöster Kupfervitriol, woraus derselbe, häufig eisenhaltig, erhalten werden kann.

Eigenschaften. Der Kupfervitriol krystallisiert in lasurblauen, triklinen Krystallen mit 5 H_2O, wovon bei 100° vier Moleküle entweichen, während er erst bei 200° wasserfrei wird als eine weisse Masse, die mit grosser Begierde Wasser anzieht, und deshalb zum Entwässern des Weingeistes dient. 100 Teile Wasser von 10° lösen 36,9 krystallisierten Vitriol, und von 100° 203,3 Teile desselben. Kupfervitriol, welcher Eisenvitriol enthält, heisst gemischter oder Salzburger Vitriol und kann wie Eisenvitriol mit 7 H_2O krystallisieren. Der Kupfervitriol dient in der Färberei zur Darstellung blauer und grüner Farben, sowie in der Galvanoplastik.

Kupferkarbonat, kohlens. Kupfer, $CuCO_3$.

Das neutrale Salz ist nicht herstellbar, sondern nur basische Salze sind bekannt. Das Mineral Kupferlasur ist 2 $CuCO_3 . CuH_2O_2$ und der Malachit $CuCO_3 . CuH_2O_2$.

Kohlensaure Alkalien fällen aus einer Kupferlösung in der Kälte einen blauen Niederschlag von $CuCO_3 . CuH_2O_2 + H_2O$, der beim Stehen oder sofort durch Erwärmen in die Zusammensetzung des Malachits mit grüner Farbe übergeht. Dieselbe Zusammensetzung zeigt auch der sogen. Grünspan, welcher sich auf Kupfer in feuchter Luft bildet.

Das Berg- oder Kupfer-Grün, sowie das Bergblau sind basisch kohlensaures Kupfer haltige Farben.

Kupfernitrat, salpeters. Kupfer, $Cu(NO_3)_2$.

Entsteht beim Auflösen von Kupfer in verdünnter Salpetersäure; es bildet dunkelblaue, in Wasser leicht lösliche Prismen und dient in der Färberei. Mit Ammoniumnitrat bildet es ein gut krystallisierendes Doppelsalz, welches beim Eindampfen seiner Lösung heftig explodieren kann.

Kupferlegierungen.

Zum Giessen kann reines Kupfer nicht verwendet werden, indem der Guss voller Höhlungen würde, infolge der absorbierten und frei werdenden Gase, wie SO_2 und H. Durch Legieren mit Zink oder Zinn entstehen aber brauchbare Güsse, indem das Metall dadurch leichtflüssiger und dichter wird.

I. Kupfer-Zinklegierungen. Schmelzendes Kupfer nimmt das Zink unter heftiger Reaktion auf; es muss deshalb fast bis zum Schmelzen erhitztes Zink dem flüssigen, aber nicht zu heissen Kupfer portionenweis zugesetzt werden.

Am dehnbarsten sind Legierungen mit 15—20 Proz. Zink, in der Hitze sind sie aber brüchig. Dagegen sind Legierungen mit 36—40 Proz. Zink sowohl in der Kälte als auch in der Hitze dehnbar; solche mit 50 Proz. Zink sind spröde.

Das gewöhnliche Messing besteht aus 24—38 Proz. Zink, wovon das zinkreichere Weissmessing heisst. Tombak oder Rotguss enthält 15—18 Proz. Zink. Das Talmigold besteht aus 90 Proz. Kupfer, 8 Zink, etwas Blei und ist vergoldet.

Die zum Statuenguss dienende Statuenbronze ist eine Legierung von Kupfer mit Zink, Zinn und Blei; sehr geeignet hiefür sind $86^2/_3$ Cu, $6^2/_3$ Sn, $3^1/_3$ Zn, $3^1/_3$ Pb.

II. Kupfer-Zinnlegierungen. Von diesen enthält

a) das Kanonenmetall 9—11 Proz. Zinn,
b) das Glockenmetall 20—25 ,, ,,
c) das Spiegelmetall 32—34 ,, ,,

Legierungen mit 90 Proz. Kupfer und darüber sind rotgelb bis rot, mit 85 Proz. rein gelb, mit 80 gelbweiss und unter 80 Proz. weiss, besonders schön das Spiegelmetall. Am sprödesten ist die Legierung mit 35, am widerstandsfähigsten das Kanonenmetall mit 9 Proz. Zinn.

a) Kanonenmetall. Die Geschützbronze, aus 9—11 Proz. Zinn mit 91—89 Kupfer bestehend, vereint Härte und Zähigkeit. Diese Bronze ist dem Stahl überlegen durch ihre grosse Verlässigkeit bezüglich des Zerspringens; sie vermag den heftigsten Erschütterungen und bedeutenden Temperaturdifferenzen zu widerstehen. Sie oxydiert sich wenig und ist stets zum Umguss wieder verwendbar.

Beim Erstarren nach dem Giessen scheidet sich in der Form am Mündungsende eine weisse, zinnreiche Legierung, bis 20 und 24 Proz. Zinn enthaltend, als sogen. Überguss oder ver-

lorener Kopf ab, dessen Gewicht oft dem des ganzen Rohres nahezu gleich kommt. Durch sein Gewicht komprimiert er das in der Rohrform befindliche, geschmolzene Metall.

Das Kanonenmetall wird in Flammenöfen geschmolzen und direkt in die Formen laufen gelassen.

Die Giessform besteht entweder aus Lehm (Lehmformerei) oder aus Sand (Sandformerei). Bei der Lehmformerei wird zuerst um eine hölzerne Formspindel durch Stroh und Hanfseile, sowie Auftragen von Lehm nach einem das Profil des Rohrs darstellenden Formbrett das Modell gefertigt und langsam bei mässigem Feuer getrocknet. Nach diesem Modell wird aus Lehm die Form verfertigt und hartgebrannt.

Die Sandformerei benützt ein aus Bronze oder Eisen gegossenes Modell, das in mehrere (bis 12) Stücke geteilt ist. Jedem dieser Modellteile entspricht eine eigene, gusseiserne Formflasche, die mit zahlreichen Löchern versehen ist, um den Gasen Abzug zu gestatten. Es wird dadurch möglich, die ganze Form zuvor stückweise zu bilden und dann erst zusammenzufügen. Hiezu setzt man jedes Modellstück in seine Gussflasche, und stampft mit reinem Sand zwischen ihm und der Wandung den Raum aus. Nach Entfernung der Modellteile werden die Formstücke getrocknet und alle mit Schrauben zusammengefügt. Diese Methode ist gegenwärtig viel verbreiteter als die erstere. Die Formen werden vertikal, den Rohrboden nach unten, in die Giessgrube eingesetzt.

Über der Mündung des Geschützes verlängert sich die Form zur Aufnahme des verlorenen Kopfes; nach dem Guss stellt sich darin bald ein Aufsprudeln ein, besonders bei grösseren Gusstücken. Es erhebt sich hierin die besagte zinnreichere Legierung.

Beim Giessen der Kupfer-Zinn-Legierung wirkt ungünstig der grosse Unterschied im Schmelzpunkt dieser beiden Metalle, indem das Kupfer erst bei einer 1000° übersteigenden Temperatur schmilzt, während der Schmelzpunkt des Zinns schon bei 228° liegt. Letzteres ist somit in der Legierung sehr weit über seinen Schmelzpunkt erhitzt und zeigt infolge dessen grosse Neigung zur Oxydation an der Luft. Beim Erkalten erstarrt natürlich das Kupfer weit leichter als das Zinn; wird dabei die zinnreichere Legierung gehindert in den verlorenen Kopf richtig aufzusteigen, so bilden sich im Inneren des Gusses die sogen. Zinnflecken.

Durch Zusatz von Phosphor zur Bronze erhält man die Phosphorbronze, welche $^3/_4$—$1^1/_2$ Proz. P enthält.

Dieser Gehalt an P schützt das Zinn wesentlich vor Oxydation und macht das Kupfer leichter mit Zinn zusammenschmelzbar. Die absolute Festigkeit der Phosphorbronze ist eine weit grössere als der gewöhnlichen, z. B.

pro Quadratcentimeter bei	Phosphorbronze	bis zu 5660 kg
„ „ „	Geschützbronze	„ „ 2200 „
„ „ „	Kruppschem Geschützstahl	„ „ 5000 „

Die sogen. Stahlbronze von Uchatius ist gewöhnliche Geschützbronze aus 9 Teilen Kupfer und 1 Teil Zinn bestehend, jedoch verbessert auf mechanischem Wege. Uchatius wendet den 1862 von Rodman in Amerika eingeführten Hohlguss an, d. h. er giesst über einen Dorn, der im Inneren kalt

gehalten ist; als Gussform benützt er dickwandige, eiserne Koquillen, wodurch infolge der raschen Erstarrung das Metall an der Oberfläche gleichförmiger und dichter wird. Nach dem Giessen wirkt ein Presstempel mittels hydraulischer Presse mit grosser Gewalt auf das gegossene Metall an Stelle des Gewichtes des verlorenen Kopfes. Nach dem Erkalten werden in das Rohr Stahlkolben von immer grösserem Durchmesser, (z. B. von 80 auf 87 mm), durch hydraulische Pressen eingetrieben, so dass das Rohr in der Seele einem Druck von 2400 Atmosphären unterworfen ist, eine Gewaltprobe, die überhaupt nur fehlerfreies Material aushält. Durch das erwähnte, mechanische Verfahren erlangt die Bronze eine Härte, dass sie mit dem Stahl konkurrieren kann; daher ihr Name Stahlbronze.

b) Glockenmetall. Es ist eine zinnreichere Legierung als das Kanonenmetall, mit 20—25 Proz. Zinn, welche leichter schmilzt, sehr dünnflüssig wird und nach dem Erkalten feinkörnig, hart und spröde ist.

c) Spiegelmetall. Dasselbe ist noch zinnreicher, und enthält 32—34 Proz. Zinn; es ist sehr spröde, glänzend weiss.

Legierungen von Kupfer mit Nickel und Zink nennt man Neusilber, welches aus 50—66 Proz. Cu, 13—18 Ni und 19—31 Zn besteht. Bei grösserem Nickelgehalt gleicht es dem Silber. Galvanisch versilbertes Neusilber heisst Chinasilber, Alfenid, Christoflemetall u. s. w.

Von den unedlen Erzmetallen tritt dreiwertig und einwertig auf das Thallium, z. B. $Tl\,Cl_3$ und $Tl\,Cl$; als dreiwertig und fünfwertig erscheinen Wismut, z. B. $Bi\,Cl_3$ und $Bi_2\,O_5$, Arsen, z. B. $As\,Cl_3$ und $As_2\,O_5$, $As\begin{cases} C\,H_4 \\ Cl_4 \end{cases}$, und Antimon, z. B. $Sb\,Cl_3$ und $Sb_2\,O_5$, $Sb\begin{cases} (C_2\,H_5)_3 \\ Cl_2 \end{cases}$, $Sb\,Cl_5$ u. s. w. Besonders As und Sb geben analoge Verbindungen wie der P und N.

Thallium, Tl = 204,18.

Vorkommen. Dieses 1862 von Crookes entdeckte und von θάλλος, junges Grün, benannte Metall findet sich in manchen Kupfer- und Schwefelkiesen, in Zink- und Bleierzen, im Sylvin von Kalusz und im Carnallit von Stassfurt neben Rb und Cs. Beim Rösten der Kiese geht es in den Flugstaub über, sowie in den Schlamm der Bleikammern. Daraus kann es gewonnen werden durch Trennung von den übrigen darin befindlichen Elementen, die darauf beruht, dass es aus seinen Lösungen sowohl als $Tl\,Cl$, und $Tl\,J$, als auch als $Tl_2\,S$ gefällt werden kann.

Darstellung. Aus $Tl\,Cl$ erhält man durch Na das Metall Tl rein, sowie aus der schwefsauren Lösung durch Fällung mit Zn.

Eigenschaften. Es ist zinnweiss mit einem Stich ins Bläuliche, weicher als Blei, von 11,8 sp. G., schmilzt bei 285—290° und lässt sich in H bei voller Glut überdestillieren. An der Luft läuft es an; es zersetzt das Wasser erst bei Rotglut.

Nachweisung. Tl färbt die Flamme grün und zeigt im Spektrum eine grüne Linie. (s. Spektraltafel). Mit $H\,Cl$ gibt ein Thalliumsalz einen weissen, in $H_3\,N$ nicht löslichen Niederschlag von $Tl\,Cl$, mit $K\,J$ einen zitronengelben von $Tl\,J$. Schwefelammonium fällt braunschwarzes $Tl_2\,S$, löslich in Säuren.

Thalliumoxydul, $Tl_2\,O$.

Bildet sich beim Liegen von Tl an der Luft; es ist von schwarzbrauner Farbe.

Thalliumhydroxydul, $Tl\,H\,O$.

Bildet sich durch Auflösen von $Tl_2\,O$ in Wasser, oder durch Zersetzung von $Tl_2\,S\,O_4$ mit $Ba\,H_2\,O_2$; es ist leicht löslich in Wasser, die Lösung reagiert alkalisch. Mit Säuren bildet es Salze.

Thalliumoxyd, $Tl_2\,O_3$.

Entsteht durch Verbrennen von Tl in O als schwarzbraune, in Wasser unlösliche Masse. Es verhält sich wie ein Superoxyd, und gibt mit Salzsäure Chlor und $Tl\,Cl$.

Thalliumhydroxyd.

Es entsteht als brauner Niederschlag aus $Tl\,Cl_3$ und $H_3\,N$, sowie bei Einwirkung von Ozon oder $H_2\,O_2$ auf $Tl_2\,O$ (deshalb Thalliumpapier als Ozonreagens); es ist eine schwache Base.

Thalliumchlorür, $Tl\,Cl$.

Wird aus Thalliumoxydulsalzen durch $H\,Cl$ gefällt als ein weisser Niederschlag, unlöslich in $H_3\,N$ zum Unterschied von $Ag\,Cl$.

Thalliumchlorid, $Tl\,Cl_3$.

Entsteht aus $Tl\,Cl$ mit Chlor und Wasser; es bildet farblose, sehr leicht lösliche Säulen.

Thalliumjodür, $Tl\,J$.

Aus Oxydulsalz fällt $K\,J$ einen zitronengelben Niederschlag von $Tl\,J$, der sehr schwer in Wasser löslich ist.

Thalliumsulfür, $Tl_2\,S$.

Schwefelammonium fällt aus Oxydulsalz diesen braunschwarzen, durch Säuren zersetzbaren Niederschlag.

Thalliumsulfid, $Tl_2\,S_3$.

Entsteht durch Zusammenschmelzen von überschüssigem S mit Tl als schwarze Masse.

Thalliumsulfat, $Tl_2\,S\,O_4$.

Durch Auflösen von Tl in $H_2\,S\,O_4$ entsteht dieses leicht lösliche Salz welches mit Aluminiumsulfat einen Alaun liefert.

Wismut, Bi = 208,16.

Vorkommen. Es findet sich meistens gediegen, eingesprengt auf Kobalt, Nickel und Silbererzgängen im sächsischen Erzgebirge, in Chili, Peru u. s. w. Ferner als $Bi_2\,O_3$, der Wismutocher, und als $Bi_2\,S_3$, der Wismutglanz.

Geschichtliches. Das metallische Wismut erwähnt zuerst Basilius Valentinus im 15. Jahrhundert. Paracelsus zählt den „Wissmat" zu den Halbmetallen. Pott lehrt 1739 die Eigenschaften des Wismuts näher kennen. Dass eine Lösung von Wismut in Salpetersäure durch Wasser präzipitiert wird, kannte Libavius um 1600; derselbe unterscheidet dadurch Bi und Zn.

Gewinnung. Es wird aus dem gediegenen Wismut durch Schmelzen, sogen. Absaigern, in schräg liegenden Röhren von der Bergart befreit. Die ärmeren Erze werden geröstet und unter Zusatz von Soda, Quarz und Kalk zur Erzielung einer Schlacke in Tiegeln niedergeschmolzen. Durch Zusatz von Eisen wird das Schwefelwismut zerlegt und Arsen gebunden.

Eigenschaften. Das Wismut ist rötlich weiss, stark krystallinisch, sehr spröde, von 9,8 sp. G., schmilzt bei 268^0 und verbrennt in der Glühhitze. Seine Legierungen sind leicht schmelzbar, wie das bei 94^0 schmelzende Rosesche Metall, aus 2 Teilen Wismut, 1 Blei, 1 Zinn bestehend, oder das Woods Metall, welches bei 69^0 schmilzt und 15 Teile Wismut, 8 Blei, 4 Zinn und 3 Kadmium enthält.

Zum Löten dient eine Legierung aus 1 Teil Wismut, 2 Zinn und 1 Blei, zum Klischieren von Holzschnitten die bei 91$^2/_3$^{0} schmelzende Komposition aus 5 Teilen Wismut, 3 Blei und 2 Zinn.

Nachweisung. Aus Wismutsalzen fällt H_2S braunes Bi_2S_3 auch bei Gegenwart einer verdünnten Säure.

Ammoniak, Kali, kohlensaure Alkalien geben weisse Niederschläge.

Charakteristisch ist die Fällbarkeit der Wismutsalze durch Wasser.

Mit Soda auf der Kohle geglüht, liefern die Wismutverbindungen spröde Metallkörner und einen gelben Beschlag.

Wismutoxydul, BiO.

Entsteht durch schwaches Erhitzen von Wismut an der Luft, oder aus basisch salpetersaurem Wismut und Zinnchlorür als schwarz graues Pulver.

Wismutoxyd, Bi_2O_3.

Es entsteht bei stärkerem Erhitzen von Wismut an der Luft, sowie von basisch salpetersaurem Wismut. Es ist ein gelbes, in der Hitze rotbraunes Pulver.

Wismuthydroxyd.

Aus Wismutsalzen fällt Kali einen weissen Niederschlag von BiH_2O_3 (?).

Die Salze desselben werden durch Wasser zersetzt unter Ausscheidung basischer Salze.

Wismutsäure, $HBiO_3$, und Wismutsäureanhydrid, Bi_2O_5.

Durch Einleitung von Chlor in konz. Kalilauge, in welcher Wismuthydroxyd suspendiert ist, entsteht eine rote Flüssigkeit, aus welcher sich rote Wismutsäure und unlösliches wismutsaures Kalium ausscheiden. Hieraus erhält man durch verdünnte Salpetersäure die Wismutsäure, die durch Erwärmen auf 130° in das Anhydrid übergeht, welches ein braunes Pulver ist, das bei stärkerem Erhitzen Sauerstoff abgibt unter Bildung von Bi_2O_3. Die Wismutsäure bildet nur sehr lockere Salze.

Wismutsulfid, Bi_2S_3.

Findet sich als Wismutglanz; entsteht durch Fällung eines Wismutsalzes durch H_2S als ein brauner Niederschlag, unlöslich in verdünnten Säuren.

Wismutchlorid, $BiCl_3$.

Entsteht beim Erhitzen von Wismut in Chlor und als Lösung aus Wismut und Salzsäure. Es bildet zerfliessliche Krystalle, ist leicht schmelzbar, flüchtig, löslich in Salzsäure, gibt mit Wasser unlösliche Oxychloride. Durch Eintröpfeln einer salzsauren Lösung von $BiCl_3$ in überschüssiges Wasser fällt das Schminkpulver nieder.

Wismutnitrat, salpetersaures Wismut, $Bi(NO_3)_3$.

Entsteht durch Auflösen von Wismut in Salpetersäure. Es bildet grosse Krystalle; Wasser fällt daraus basisch salpetersaures Wismut, welches auch offizinell ist als Bismuthum nitricum praecipitatum (Magisterium Bismuthi). Dasselbe dient als Wismutweiss oder spanisch Weiss.

Arsen, As = 75,09.

Vorkommen. Das Arsen findet sich gediegen in der Natur als sogen. Scherbenkobalt, Näpfchenkobalt oder Fliegenstein im böhmischen und sächsischen Erzgebirge.

In Verbindung mit Metallen kommt es vor als
Speiskobalt $CoAs_2$.
Glanzkobalt $CoAs_2 . CoS_2$,
Kupfernickel $NiAs$,
Arsenkies $FeAs_2 . FeS_2$, sowie in den sogen. Fahlerzen.

Gebunden an S bildet es das

Auripigment oder Rauschgelb, $As_2 S_3$, von zitronengelber und den

Realgar oder Sandarach, $As_2 S_2$, von rubin- oder morgenroter Farbe.

Geschichtliches. Aristoteles im 4. Jahrhundert v. Chr. bezeichnet das natürliche Schwefelarsen mit σανδαράχη, Theophrastus mit ἀρσενικόν. Die giftige Wirkung des Arsens kennt jedoch weder Dioskorides noch Plinius. Geber im 8. Jahrhundert erwähnt den weissen Arsenik (arsenige Säure). Avicenna im 11. Jahrhundert macht auf die giftige Wirkung des weissen Arsenik aufmerksam.

Im 13. Jahrhundert spricht Albertus Magnus von der Metallisation des Arseniks; auch Basilius Valentinus im 15. Jahrhundert, sowie Paracelsus halten Arsen für eine Abart der Metalle. 1675 lehrt Lemery die Darstellung des regulinischen (metallischen) Arseniks. Brandt erklärt 1733 das regulinische Arsenik für ein wahres Halbmetall und das weisse als den Kalk desselben.

Die Eigenschaft des Arsens, das Kupfer weiss zu färben, galt vom 7. Jahrhundert an lange Zeit als das wichtigste Kennzeichen des Arseniks.

Scheele entdeckte 1775 Arsenwasserstoff und die Arsensäure. Das Chlorarsen wird 1648 von Glauber dargestellt.

Gewinnung. Das im Handel vorkommende Arsen ist entweder das natürliche Scherbenkobalt oder aus dem Arsenkies ($Fe As_2 . Fe S_2$) durch Sublimation erhalten, wobei Fe S zurückbleibt und Arsen überdestilliert, denn $Fe As_2 . Fe S_2 = 2 Fe S + 2 As$. Das so gewonnene unreine Arsen heisst Cobaltum oder Fliegenstein.

Das reine Arsen erhält man durch wiederholte Sublimation des käuflichen unter Zusatz von Kohle, wobei das vorhandene Schwefelarsen, als flüchtiger, leichter verdampft und sich erst an den kältesten Teilen verdichtet.

Eigenschaften. Das Arsen krystallisiert hexagonal, es ist stahlgrau, glänzend, spröde, von 5,4—5,7 sp. G., destilliert bei Rotglut. Der Arsendampf ist zitronengelb und ist nicht 75 mal, sondern 2×75 schwerer als Wasserstoff; derselbe verbreitet einen Geruch nach Knoblauch. In einer Glasröhre im Wasserstoffgas sublimiert, setzt sich in der Nähe der erhitzten Stelle hexagonales Arsen ab, weiter entfernt amorphes, schwarzes und an dem vorderen Teil des Rohrs kondensiert sich der zitronengelbe Dampf als grauer Ansatz. Das amorphe schwarze und das graue Arsen haben nur das sp. G. 4,7; beide gehen bei 360° in die krystallinische Modifikation über. Ein Gemeng von Arsen mit Kaliumchlorat explodiert heftig durch Schlag. Das Arsen ist sehr giftig.

Nachweisung. Aus saurer Lösung wird Arsen durch H_2S als gelbes Schwefelarsen, As_2S_3, gefällt, welches in Schwefelammonium löslich ist.

Mit Zink und Salzsäure gibt Arsen Arsenwasserstoffgas, H_3As, das mit blauweisser Flamme brennt. Hält man in die Flamme kaltes Porzellan, so beschlägt sich dasselbe mit braunen, stahlgrauen oder schwarzen Flecken von metallischem Arsen, welche sich sofort in Natriumhypochlorit, $NaClO$, auflösen. Leitet man das H_3As durch eine enge, glühende Glasröhre, so entsteht hinter der geglühten Stelle ein dunkler, bräunlicher, spiegelnder Ansatz von Arsen.

Durch Erhitzen einer Arsenverbindung mit Kohle oder Cyankalium in einer engen Röhre entsteht metallisches Arsen, das sich verflüchtigt und oberhalb der erhitzten Stelle einen dunkeln, metallisch glänzenden Ring bildet.

Erhitzt man etwas arsenige Säure mit essigsaurem Kalium, so entwickelt sich ein sehr unangenehmer Geruch von Kakodyloxyd, $As_2(CH_3)_4O$.

Durch Destillation mit Kochsalz und Schwefelsäure geben Arsenverbindungen das flüchtige Arsenchlorür, $AsCl_3$, das sich als Destillat kondensiert.

Arsenigsäureanhydrid, As_2O_3, und arsenige Säure, Säure, H_3AsO_3.

Gewinnung. Das Anhydrid ist unter dem Namen weisser Arsenik oder Rattengift bekannt. Es bildet sich beim Rösten von Arsen und Arsenerzen und wird als Nebenprodukt erhalten beim Rösten der Kobalt-Nickel- Erze (zur Smaltebereitung), wobei die entstandenen Dämpfe in die Giftfänge zur Verdichtung von As_2O_3 geleitet werden. Der Arsenkies wird in Flammenöfen geröstet; die Dämpfe von As_2O_3 werden in den Kammern des Giftturms kondensiert.

Durch Sublimieren lässt sich As_2O_3 reinigen.

H_3AsO_3 ist nur als Lösung des Anhydrids in Wasser bekannt.

Eigenschaften. Das Anhydrid, das (nach V. Meyer) As_4O_6 sein soll, kommt im Handel in geschmolzenen, durchscheinenden, amorphen Stücken vor. Diese glasartige Modifikation geht mit der Zeit in eine krystallinische, undurchsichtige, porzellanähnliche über. 1 Teil der ersteren löst sich in 80 Teilen

kalten Wassers, während 1 Teil der letzteren schon in 25 Teilen Wasser löslich ist. As_2O_3 ist sehr giftig, schon 0,06 g können tödlich wirken; $^1/_4$—$^1/_2$ g sind fast immer tödlich. Als Gegengift dient frisch gefälltes Eisenhydroxyd oder Magnesia usta mit Eisenhydroxyd.

Die arsenige Säure nach der Formel H_3AsO_3 ist nicht herstellbar, und es kann nur die Auflösung des Anhydrids in Wasser als eine Lösung derselben betrachtet werden. Dieselbe reagiert sauer und bildet mit Basen die arsenigsauren Salze, die sogen. Arsenite. Das Scheelesche Grün ist arsenigsaures Kupfer, $CuHAsO_3$; es entsteht durch Fällung von Kupfervitriollösung durch Kaliumarsenit. Das Schweinfurter Grün ist essigsaures Kupfer mit arsenigsaurem Kupfer, $Cu(C_2H_3O_2)_2 + Cu_3(AsO_3)_2$; dasselbe entsteht, wenn man gleiche Gewichtsmengen von neutralem essigsaurem Kupfer und von As_2O_3 in heiss gesättigten, wässerigen Lösungen mischt. Der olivengrüne Niederschlag wird nach einigen Stunden krystallinisch, körnig und von intensiv grüner Farbe.

Arsensäureanhydrid, As_2O_5, und Arsensäure, H_3AsO_4.

Darstellung. H_3AsO_4 bildet sich aus As_2O_3 durch Oxydation mittelst Salpetersäure und Eindampfen zur Verjagung der letzteren. Durch Erhitzen von H_3AsO_4 bei geeigneter Temperatur bildet sich das Anhydrid, denn $2H_3AsO_4 - 3H_2O = As_2O_5$.

Eigenschaften. H_3AsO_4 bildet durchsichtige, wasserhaltige Krystalle, die an der Luft zerfliessen. Zwischen 140 bis 180° entsteht hieraus die Pyroarsensäure, $H_4As_2O_7$, denn $2H_3AsO_4 - H_2O = H_4As_2O_7$; bei 200° bildet sich die Metaarsensäure, $HAsO_3$, denn $H_3AsO_4 - H_2O = HAsO_3$. Bei weiterem Erhitzen hinterbleibt das Anhydrid, As_2O_5, als weisse, amorphe, schwer lösliche Masse, welche bei noch stärkerem Erhitzen in As_2O_3 und $2O$ zerfällt.

Die Arsensäure bildet Salze, die sogen. Arseniate.

Mit Magnesiasalz und H_3N gibt Arsensäure einen weissen Niederschlag von $Mg.NH_4.AsO_4 + 6H_2O$.

Die Arsensäure erleidet eine sehr wichtige Verwendung zur Herstellung des Anilinrots, indem das Anilinöl mit $1^1/_2$ Teilen sirupdicker Arsensäure einige Stunden lang auf 200° erhitzt wird, wodurch Oxydation des Öls durch den O der Arsensäure zu

Rosanilin bewirkt wird unter Bildung von arseniger Säure. Aus den arsenhaltigen Rückständen wird wieder Arsensäure hergestellt.

Arsensulfür, $As_2 S_2$.

Der natürliche Realgar oder Sandarach ist rubin- bis morgenrot und bildet schiefe, rhombische Prismen.

Das im Handel vorkommende rote Arsenikglas oder Arsenikrubin wird aus Arsenikkies durch Destillation erhalten und nachher geschmolzen. Es ist glasig, rot und hat keine konstante Zusammensetzung, indem es mehr S, als dem $As_2 S_2$ entspricht, enthält. Es dient als Malerfarbe; ein Gemeng desselben mit Salpeter bildet das indianische Weissfeuer.

Arsentrisulfid, $As_2 S_3$.

Kommt in der Natur vor als Auripigment, Operment oder Rauschgelb in schiefen, rhombischen Prismen oder goldgelben Blättchen.

Das Operment oder gelbe Arsenikglas des Handels wird durch Sublimation von Arsenikmehl, ($As_2 O_3$) und Schwefel erhalten, wobei noch viel $As_2 O_3$ mit überdestilliert. Es diente früher unter dem Namen Königsgelb als Malerfarbe.

Auf nassem Wege wird es durch Fällung einer Lösung von $As_2 O_3$ in verdünntem H Cl durch H_2 S als gelber Niederschlag erhalten, löslich in Schwefelammonium.

Arsenpentasulfid, $As_2 S_5$.

Man erhält es durch Zusammenschmelzen von $As_2 S_3$ mit Schwefel im richtigen Verhältnis als eine gelbe, leicht schmelzbare und sublimierbare Masse.

Arsenchlorid, $As Cl_3$.

Bildet sich durch Leiten von Chlor über Arsen, und als Lösung aus Arsen und Salzsäure. Es ist eine farblose, ölige Flüssigkeit, welche unter -29^0 erstarrt, bei 134^0 siedet und sehr giftig ist. Da es mit wässeriger Salzsäure überdestilliert, so erhitzt man häufig die arsenikverdächtige Substanz bei gerichtlichen Untersuchungen mit Kochsalz und Schwefelsäure, wodurch $As Cl_3$ überdestilliert und kondensiert werden kann.

Arsenwasserstoff, $As H_3$.

Rein wird derselbe erhalten aus Arsenzink (durch Zusammenschmelzen gleicher Teile von Zn und As darstellbar) und verdünnter

Schwefelsäure; mit H gemengt, wenn As_2O_3 mit H im status nascendi zusammentrifft, z. B. aus Zn, H Cl und As_2O_3.

Es ist ein farbloses Gas von unangenehmem Geruch, höchst giftig und brennt mit bläulicher Flamme; aus Silberlösung fällt es metallisches Silber.

Leitet man AsH_3 durch eine enge, glühende Glasröhre, so zerlegt es sich in H und As, welch letzteres nach der erhitzten Stelle als ein glänzend schwarzer Arsenspiegel sich absetzt, der in Hypochloriten löslich ist.

Darauf beruht die Nachweisung von Arsenvergiftungen im Marshschen Apparat, welcher aus einem H-Entwicklungsgefäss, verbunden mit einer an einer Stelle erhitzten Glasröhre besteht.

Gibt man in die Flamme von AsH_3 kaltes Porzellan, so scheiden sich Arsenflecken aus.

(Fester Arsenwasserstoff, HAs_2, soll sich bilden aus AsH_3 und verdünnter Salpetersäure, sowie aus 1 Teil As und 5 Teilen Zn durch H Cl, wobei HAs_2 als rotbraunes Pulver zurückbleibt.)

Antimon, Sb = 120,47.

V o r k o m m e n. In geringer Menge kommt es gediegen vor am Harz, in Oberfranken, in Böhmen, in der Dauphinée u. s. w.

Das verbreitetste Erz ist der Antimonglanz, Antimonit oder Grauspiessglanzerz, Sb_2S_3, welches sich im Urgebirge findet, in Ungarn, Baden u. s. w.

Der Zinkenit ist $PbS . Sb_2S_3$.

Die Antimonblüte oder das Weisspiessglanzerz ist Sb_2O_3.

Der Antimon- oder Spiessglanzocher ist Sb_2O_5.

Die Antimonblende oder das Rotspiessglanzerz ist $Sb_2O_3 . 2\,Sb_2S_3$.

Mit Silber bildet es das Sprödglaserz $5\,Ag_2S . Sb_2S_3$ und das Rotgiltigerz $3\,Ag_2S . Sb_2S_3$.

Die natürlichen Verbindungen des Sb_2S_3 mit den Schwefelmetallen von Fe, Zn, Cu, Ag, As heissen Antimonfahlerze.

G e s c h i c h t l i c h e s. Das natürliche Schwefelantimon heisst bei Dioskorides und Plinius στίμμι und stibium. Das Färben der Augenbrauen mit Schwefelantimon erwähnt das alte Testament.

Basilius Valentinus lehrt im 15. Jahrh. bestimmt die Gewinnung des Metalls. Von demselben, sowie besonders von Paracelsus, werden Antimonpräparate innerlich als Heilmittel verwendet. Das Antimonoxyd, das antimonsaure Kali, sowie das Chlorantimon lehrte Basilius Valentinus bereiten.

G e w i n n u n g. Im grossen wird das Antimon gewonnen aus dem Grauspiessglanzerz, Sb_2S_3, und zwar entweder durch die Niederschlagarbeit, d. h. durch Zusammenschmelzen mit Eisen, oder durch die Röstarbeit, d. h. durch Rösten, wobei Sb_2S_3 entschwefelt und oxydiert wird, und nachheriges Schmelzen mit Kohle und Soda.

a) Niederschlagarbeit. Als Eisen dient Schmiedeisen; dasselbe wird bis zur Weissglut gebracht und Sb_2S_3 dazugegeben, wodurch Antimonmetall und Schwefeleisen entstehen, denn $Sb_2S_3 + 3\,Fe = 3\,FeS + 2\,Sb$. In Folge der hohen Temperatur verdampft jedoch dabei viel Antimon.

Damit das Schwefeleisen leichter schmilzt, gibt man deshalb Schwefelnatrium dazu, so dass ein Satz von 100 Sb_2S_3, 42 Fe, 10 Na_2SO_4 und $2^1/_2$—$3^1/_3$ Teile Kohle angewendet wird. Die Niederschlagarbeit wird im grossen im Flammenofen, im kleinen in Tiegeln ausgeführt. Statt metallisches Eisen kann man auch Eisenerze mit Kohle benützen.

b) Röstarbeit. Dabei wird Sb_2S_3 im Flammenofen bei einer Temperatur geröstet, bei welcher es nicht schmilzt. Die dadurch erhaltene Spiessglanzasche, d. i. Antimonsäure und Antimonoxyd, wird hierauf mit 8—13 Proz. Kohle und 9—11 Proz. Soda niedergeschmolzen. Das hiedurch reduzierte Antimon ist meistens reiner als das durch Niederschlagarbeit erhaltene.

(Neueres über Antimongewinnung und die Versuche mit Schachtöfen siehe Helmacker und Hering in Berg- und hüttenm. Zeitung 1883.)

Chemisch rein wird das Antimon durch Reduktion der reinen Oxyde erhalten.

E i g e n s c h a f t e n. Das Antimon ist silberweiss, glänzend, grobblätterig-krystallinisch und sehr spröde, von 6,8 sp. G. Es schmilzt bei 425° und verdampft bei lebhafter Glühhitze.

Von Salpetersäure wird es nicht gelöst, sondern nur oxydiert.

Es wird nur in Legierungen verwendet, z. B. 80—84 Proz. Blei mit 16—20 Antimon zu Buchdruckerlettern, und 9 Teile Zinn mit 1 Antimon als Britanniametall.

2 Teile Antimon mit 1 Eisen zusammengeschmolzen bilden eine so harte Legierung, dass sie beim Feilen Funken gibt.

N a c h w e i s u n g. Die Antimonsalze werden durch Wasser getrübt unter Abscheidung eines weissen, basischen Salzes. Weinsäure verhindert die Fällung.

H_2S fällt orangerotes Sb_2S_3 auf bei Gegenwart einer verdünnten Säure, löslich in Schwefelammonium.

Kali löst den zuerst gefällten Niederschlag wieder auf; Ammoniak und kohlensaure Alkalien geben weisse Niederschläge, unlöslich im Überschuss des Fällungsmittels.

Zink fällt metallisches Antimon; bei Gegenwart einer freien Säure, wie HCl, entwickelt sich Antimonwasserstoffgas, SbH_3, welches durch eine glühende Glasröhre geleitet, einen glänzenden Beschlag von Antimon absetzt, der zu kleinen Kügelchen schmilzt und in Hypochloriten unlöslich ist, zum Unterschiede von Arsen. Hält man in die Flamme des Antimonwasserstoffs kaltes Porzellan, so bilden sich schwarze Flecken von Antimon.

Beim Erhitzen entwickelt Antimon keinen Knoblauchgeruch im Gegensatz zu Arsen.

Erhitzt man eine Antimonverbindung mit $NaNO_3$ und Na_2CO_3, so entsteht in Wasser unlösliches antimonsaures Natrium. (Trennung des Antimons von anderen Metallen, besonders von Arsen und Zinn).

Die Antimonverbindungen geben, auf der Kohle geschmolzen, spröde Metallkörner und einen weissen Beschlag.

Antimonoxyd, Sb_2O_3.

Die Antimonblüte oder das Weisspiessglanzerz ist Antimonoxyd und findet sich in grosser Menge auf Borneo und in Afrika; bildet Prismen und seltener Oktaeder.

Es wird erhalten durch Verbrennen von Antimon an der Luft, sowie durch Einwirkung verdünnter Salpetersäure auf Antimon. Auch das durch Zersetzung des Antimonsulfats oder des Chlorids durch alkalisches Wasser gefällte basische Salz gibt beim Erhitzen reines Antimonoxyd.

Das Antimonoxyd ist dimorph, entweder in Prismen oder in Oktaedern auftretend. Die erstere Form bildet sich durch Verbrennen von Antimon, die letztere durch vorsichtiges Sublimieren von Antimonoxyd.

Es ist ein weisses Pulver, das in der Hitze gelb wird und bei Rotglut schmilzt; es erstarrt beim Erkalten krystallinisch und sublimiert bei stärkerer Hitze. Seiner Dampfdichte entspricht die Formel Sb_4O_6. In Salpetersäure ist es unlöslich, dagegen löslich in Salzsäure und in Weinsäure; mit den Säuren bildet es Antimonoxydsalze, die durch Wasser zersetzt werden; den Basen gegenüber verhält es sich wie eine Säure. (Deshalb wurde es von Berzelius antimonige Säure und von anderen unterantimonige Säure genannt.)

Antimonige Säure oder antimonsaures Antimonoxyd, Sb_2O_4.

Diese Verbinduug ist vielleicht $Sb_2O_3 . Sb_2O_5$, und darf nicht mit dem von Berzelius antimonige Säure genannten Antimonoxyd verwechselt werden. Sie kann wohl betrachtet werden als antimonsaures Antimonoxyd.

Diese Verbindung entsteht durch starkes Glühen von Antimon, Antimonoxyd, Antimonsäure oder Schwefelantimon bei Zutritt der Luft. Die sogen. Spiessglanzasche, die durch Rösten des Schwefelantimons entsteht, enthält wesentlich diese Verbindung.

Dieselbe ist ein weisses Pulver, gibt mit Basen Verbindungen, wie z. B. $K_2O . Sb_2O_4$, (erhaltbar durch Schmelzen mit Kali). Die alkalische Lösung derselben spaltet sich aber mit Wasser in Antimonoxyd und darauf in Antimonsäure.

Antimonsäure, H_3SbO_4, und Antimonsäureanhydrid, Sb_2O_5.

Durch wiederholtes Eindampfen von gepulvertem Antimon oder von Antimonoxyd mit Salpetersäure entsteht Sb_2O_5.

Sb_2O_5 ist zitronengelb, unlöslich in Wasser, rötet aber Lackmus; es ist unlöslich in Salpetersäure, dagegen in Salzsäure löslich.

Mit Wasser chemisch verbunden, gibt Sb_2O_5 zwei Anhydrosäuren, die sogen. Antimonsäure, $HSbO_3$, und die sogen. Metantimonsäure, $H_4Sb_2O_7$, ferner die Antimonsäure H_3SbO_4. Nach der Analogie mit HPO_3, Metaphosphorsäure, und $HAsO_3$, Metaarsensäure, gebührt der Verbindung $HSbO_3$ als richtiger Name die Bezeichnung Metantimonsäure; und nach der Analogie mit $H_4P_2O_7$, Pyrophosphorsäure, und $H_4As_2O_7$, Pyroarsensäure, gebührt der Verbindung $H_4Sb_2O_7$ der Name Pyroantimonsäure. Einige benützen die älteren Namen, andere die zuletzt erwähnten, richtigeren Bezeichnungen, so dass also $HSbO_3$ von den ersteren Antimonsäure, von den letzteren Metantimonsäure, und $H_4Sb_2O_7$ von den ersteren Metantimonsäure, von den letzteren Pyroantimonsäure genannt werden.

Die Antimonsäure nach der Formel H_3SbO_4 (oder die Trihydroxylantimonsäure, $SbO(HO)_3$,) wird erhalten durch Zersetzen des Antimonpentachlorids durch Wasser

$$SbCl_5 + 4 H_2O = H_3SbO_4 + 5 HCl$$

als zunächst gelatinöser Niederschlag, welcher beim Trocknen über Schwefelsäure in H_3SbO_4 übergeht. Bei 100° wird daraus $H_4Sb_2O_7$ und bei 200° $HSbO_3$. (Bei 275° soll hieraus nach Daubrawa Sb_2O_5 entstehen, während Conrad selbst bei 300° noch nicht das Anhydrid erhielt.)

Die Salze der Antimonsäure, (richtiger der Metantimonsäure), $HSbO_3$, heissen Antimoniate; sie werden am leichtesten erhalten durch Glühen

von Antimon oder Antimonoxyd mit den Nitraten, z. B. das Kaliumantimoniat, $K\,Sb\,O_3$, durch Erhitzen von Antimon mit $K\,N\,O_3$, oder das $Na\,Sb\,O_3$ durch Erhitzen von Antimon mit $Na\,N\,O_3$. Das $Na\,Sb\,O_3$ ist in kaltem Wasser fast unlöslich. Das früher offizinelle Antimonium diaphoreticum enthält hauptsächlichst Kaliumantimoniat; es wird durch Schmelzen von Antimon oder von Antimonoxyd mit Salpeter erhalten.

Das Neapelgelb ist basisches Bleiantimoniat; es wird erhalten durch Schmelzen von Antimon und Blei mit Salpeter und Kochsalz nach dem Auswaschen der geschmolzenen Masse.

Durch Zersetzen der Antimoniate mit Salpetersäure oder Schwefelsäure wird zunächst $H\,Sb\,O_3 . 2\,H_2\,O$ frei, welches getrocknet zu $H\,Sb\,O_3$ wird. Auch durch Erwärmen von $H_3\,Sb\,O_4$ auf 200° bildet sich, wie schon erwähnt, $H\,Sb\,O_3$, die Antimonsäure, oder richtiger Metantimonsäure genannt. Letztere ist ein zartes weisses Pulver, etwas löslich in Wasser, unlöslich in Ammoniak, langsam löslich in Salzsäure. Lackmus wird von der wässerigen Lösung gerötet.

Die Metantimonsäure, (richtiger die Pyroantimonsäure), $H_4\,Sb_2\,O_7$, wird durch Erwärmen von $H_3\,Sb\,O_4$ auf 100° erhalten. Sie löst sich leichter in Wasser, Säuren und Ammoniak als die Antimonsäure, $H\,Sb\,O_3$, und bildet Salze, die Metantimoniate. Dieselben sind teils neutrale Salze, z. B. $K_4\,Sb_2\,O_7$, teils saure, z. B. $K_2\,H_2\,Sb_2\,O_7$.

Das neutrale Kaliummetantimoniat, $K_4\,Sb_2\,O_7$, wird erhalten durch Schmelzen von Kaliumantimoniat, $K\,Sb\,O_3$, mit Kali, denn $2\,K\,Sb\,O_3 + K_2\,O = K_4\,Sb_2\,O_7$; aus der Lösung wird es krystallisiert gewonnen. Durch wenig kaltes Wasser wird es zerlegt in freies Alkali und in das saure Kaliummetantimoniat $K_2\,H_2\,Sb_2\,O_7 + 6\,H_2\,O$, nach der Gleichung

$$K_4\,Sb_2\,O_7 + 2\,H_2\,O = 2\,K\,H\,O + K_2\,H_2\,Sb_2\,O_7.$$

Letzteres löst sich in lauwarmem Wasser auf. Diese Lösung dient als Reagens auf Natronsalz, wodurch ein Niederschlag von $Na_2\,H_2\,Sb_2\,O_7 + 6\,H_2\,O$ entsteht, da letzteres Salz fast unlöslich in kaltem Wasser ist.

Antimontrichlorid, $Sb\,Cl_3$.

Dasselbe entsteht durch Auflösen von $Sb_2\,S_3$ in $H\,Cl$, sowie durch Destillation von Antimon oder $Sb_2\,S_3$ mit Quecksilberchlorid.

Dasselbe bildet eine farblose, krystallinische, weiche bei 72° schmelzende, bei 223° siedende Masse, sogen. Spiessglanzbutter. An der Luft zerfliesst es als klare Flüssigkeit, die mit mehr Wasser zerfällt in Oxychlorid und basisches Salz, sogen. Algarotpulver, (vom Arzt Algarotus in Verona am Ende des 16. Jahrhunderts vielfach verwendet). Das mit kaltem Wasser gefällte hat die Zusammensetzung $Sb\,O\,Cl$; es ist ein blendend weisses Pulver.

Eine konz. Lösung von $Sb\,Cl_3$ im $H\,Cl$ wird in der Medizin als liquor stibii muriatici gebraucht, sowie zum Brünieren von Eisen.

Antimonpentachlorid, $SbCl_5$.

Bildet sich durch Einwirkung von überschüssigem Chlor auf Antimonpulver.

Es ist eine farblose, an feuchter Luft stark rauchende Flüssigkeit und leicht verdampfbar. Mit Wasser scheidet sich eine wasserhaltige, gelatinöse Antimonsäure aus (siehe letztere); Weinsäure verhindert die Fällung. An organische Verbindungen gibt es leicht Chlor ab.

Antimontrisulfid, Sb_2S_3.

Bildet den Antimonit oder das Grauspiessglanzerz, welches das wichtigste Antimonerz ist.

Dasselbe wird leicht von der Gangart durch Saigern, d. h. Abschmelzen, getrennt und kommt, so gewonnen, in den Handel in Form abgestumpfter Kegel von der Gestalt der Töpfe, in welche es gegossen wurde, unter dem Namen antimonium crudum. Dieses ist aussen schwarz und auf dem Bruche graphitfarbig, krystallinisch, metallglänzend.

Beim plötzlichen Erkalten durch kaltes Wasser wird es amorph und bleigrau, beim Zerreiben gibt es ein rotbraunes Pulver. Ferner erhält man es amorph durch Lösen von Sb_2S_3 in Kalilauge und Fällen mit verdünnter Schwefelsäure als rotbraunes Pulver.

H_2S fällt aus Lösungen von $SbCl_3$ in verdünntem HCl wasserhaltiges, orangefarbiges Sb_2S_3, löslich in Schwefelammonium. Durch Trocknen bei 200° wird es wasserfrei und schwarz.

Der sogen. Kermes ist Antimonoxyd haltiges Schwefelantimon; er wurde von Glauber 1658 dargestellt.

Nach der Pharmacopoea Germanica wird er erhalten durch mehrstündiges Kochen von 1 Teil Schwefelantimon mit 25 Teilen Na_2CO_3 und 250 Teilen Wasser; beim Erkalten scheidet er sich aus. Der Kermes ist ein rotbraunes Pulver.

Antimonpentasulfid, Sb_2S_5.

Dasselbe ist der sogen. Goldschwefel; es entsteht aus H_2S und $SbCl_5$, oder sicherer durch Fällung des sulfantimonsauren Natriums, Na_3SbS_4, mittels einer Säure nach der Gleichung

$$2\,Na_3SbS_4 + 6\,HCl = 6\,NaCl + 3\,H_2S + Sb_2S_5.$$

Dasselbe ist ein orangefarbiges, amorphes, unlösliches Pulver; es bildet mit Sulfobasen die Sulfantimoniate, z. B. Na_3SbS_4; letzteres wird durch Kochen von Sb_2S_3 mit Natronlauge und Schwefel

aus der filtrierten Lösung in grossen, farblosen Krystallen erhalten.

Antimonwasserstoff, $Sb H_3$.

Diese 1837 von Thompson entdeckte Verbindung ist nur gemengt mit H bekannt; sie bildet sich aus löslichen Antimonverbindungen durch H im status nascendi, also mittels Zn und H Cl. $Sb H_3$ ist ein farbloses, geruchloses und brennbares Gas. Hält man in die Flamme kaltes Porzellan, so bilden sich schwarze Flecken von Antimon, die in Hypochloriten unlöslich sind. Durch eine glühende Glasröhre geleitet, gibt es dicht nach der glühenden Stelle einen Metallspiegel.

Von den unedlen Erzmetallen sind vierwertig das Zinn und das Titan; dieselben sind in Oxydulverbindungen zweiwertig.

Zinn, Sn = 117.97.

Vorkommen. Das wichtigste Zinnerz ist der Zinnstein, $Sn O_2$, Zinnsäureanhydrid oder Zinnoxyd; er findet sich im Urgebirge in England, in Sachsen, auf Sumatra, Malakka, Banka u. s. w.

Der seltnere Zinnkies ist Schwefelzinn mit Eisen-, Kupfer-, Zink-Sulfid.

Geschichtliches. Es ist unentschieden, ob das Wort bedil der Hebräer und das κασσίτερος der Griechen, das Homer erwähnt, als Zinn zu deuten sind. Sicher ist, dass im 1. Jahrh. n. Chr. κασσίτερος das Zinn bedeutet. Plinius nennt plumbum candidum und cassiteron als gleichbedeutend. Mit stannum bezeichnet Plinius Legierungen von Blei und Zinn. Vom 4. Jahrh. an wird der Name stannum für Zinn gebraucht.

Das Chlorzinn erwähnt 1605 Libavius; die Verbindung von Schwefel mit Zinn bespricht Kunkel. Dass sich Zinn mit Sauerstoff in zwei Verhältnissen verbindet, erkannte 1792 Pelletier.

Gewinnung. Das einzige Zinnerz, woraus Zinn gewonnen wird, ist der Zinnstein, $Sn O_2$. Ist derselbe so gut wie reines $Sn O_2$, so wird das Erz mit Kohlen im Gebläseofen niedergeschmolzen, oder, wie in England, in Flammenöfen. Dieses reine Zinn heisst dann englisches Zinn, Malakka- oder Banka-Zinn.

Da aber der Zinnstein gewöhnlich noch Schwefel, Arsen und fremde Metalle in bedeutenden Mengen enthält, so wird er, nachdem er durch Pochen und Schlämmen von der Gangart befreit ist, geröstet, um Schwefel und Arsen möglichst zu ent-

fernen. Das geröstete Erz wird mit Zusatz von etwas Kalk und Flusspat im Schacht- oder Flammenofen durch Kohle reduziert. Das hiebei gewonnene, unreine Werkzinn unterwirft man dem Saigerverfahren; das dabei zuerst abfliessende ist reiner und wird in Tafel-, Stangen- oder Blockform (Blockzinn) gegossen.

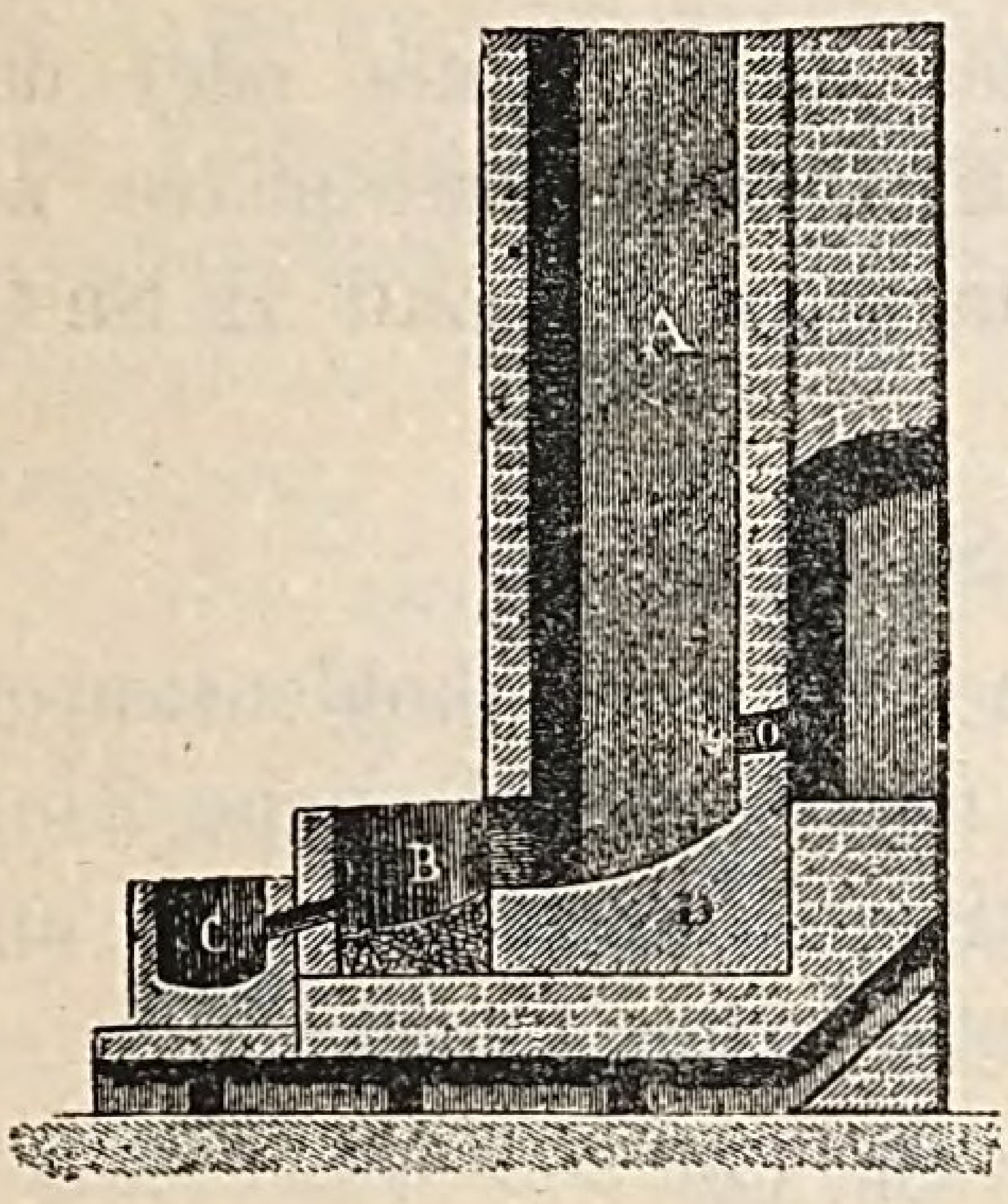


Fig. 41.

Einen Schachtofen zur Zinngewinnung zeigt Fig. 41. Der Schacht A ist mit dem Vortiegel B und dem Kessel C versehen; o ist die Formöffnung für das Gebläse. In B sammelt sich das Zinn und die Schlacke; ersteres fliesst nach C über, während die leicht erstarrende Schlacke aus B herausgenommen wird.

England produzierte 1881 172,000 Ztr. Zinn; 1879 190,000, wozu noch 335,000 Ztr. eingeführt wurden.

Eigenschaften. Reines Zinn ist silberweiss, glänzend und sehr weich; es lässt sich zu sogen. Stanniol auswalzen.

Bei 200° wird es spröde, so dass es gepulvert werden kann; es hat das sp. G. 7,3 und schmilzt bei 228°.

Biegt man eine Zinnstange, so hört man das sogen. Zinngeschrei infolge der Reibung der Krystalle an einander. Mit Säuren geätzt, gibt Zinn eisblumenartige Zeichnungen.

Die Legierungen des Zinns mit Kupfer sind schon bei Cu besprochen worden.

Zinn mit Blei legiert, wird spezifisch schwerer und leichter schmelzbar; es füllt die Formen beim Giessen besser aus als reines Zinn.

Zum Löten dient eine Legierung aus 2 Teilen Zinn, 1 Blei.

Zinn mit Zink ist das Material für das unechte Blattsilber, und lässt sich zu Blättchen ausschlagen.

Das Britanniametall besteht aus 9 Teilen Zinn auf 1 Antimon.

Nachweisung. Kali fällt aus Oxydulsalzen weisses Hydroxydul, löslich im Überschuss; auch das Zinnoxyd, SnO_2, ist in Kali löslich.

Ammoniak, sowie kohlensaure Alkalien fällen aus Oxydulsalz das Hydroxydul, unlöslich im Überschuss.

H_2S fällt aus Oxydulsalz braunschwarzes SnS, aus Oxydsalz gelbes SnS_2.

Metallisches Zink fällt aus Zinnlösung das Zinn.

Auf der Kohle mit Soda erhitzt, liefern die Zinnverbindungen ein duktiles Metallkorn ohne Beschlag.

Zinnoxydul, SnO.

Wird erhalten durch Erhitzen des Hydroxyduls oder des oxalsauren Salzes in einer Sauerstoff freien Atmosphäre als schwarzes Pulver, das sich beim Erhitzen an der Luft zu SnO_2 oxydiert; es ist löslich in Säuren.

Zinnhydroxydul, SnH_2O_2.

Entsteht durch Fällung von Zinnchlorür mit kohlensaurem Natron als weisser Niederschlag, der mit Säuren lösliche Zinnoxydulsalze gibt. Letztere sind kräftige Reduktionsmittel und fällen z. B. aus Quecksilberchlorid metallisches Quecksilber.

Zinnsesquioxyd, Sn_2O_3.

Man erhält es durch Kochen von Zinnchlorürlösung mit feuchtem Eisenhydroxyd. Aus einer Lösung von Zinnchlorür und Zinnchlorid fällt Ammoniak einen schleimigen, grauweissen Niederschlag, löslich im Überschuss.

Zinnsäureanhydrid = Zinnoxyd, SnO_2.

Das wichtigste Zinnerz, der Zinnstein, ist SnO_2.

Es entsteht aus Zinnchlorid und Wasserdampf bei Rotglut, denn $SnCl_4 + 2H_2O = 4HCl + SnO_2$.

Es bildet diamantglänzende, farblose Krystalle, welche Glas ritzen, und ist unlöslich in Säuren.

Amorphes SnO_2 entsteht durch Erhitzen von Zinn, Zinnoxydul oder Zinnhydroxyd an der Luft. Es ist ein weisses Pulver, unlöslich in Säuren und dient zur Darstellung von Milchglas, Email u. s. w.

Zinnsäure = Zinnhydroxyd, H_2SnO_3, und Metazinnsäure = Metazinnhydroxyd, $H_{10}Sn_5O_{15}$.

Diese beiden polymeren Modifikationen unterscheiden sich wesentlich dadurch, dass erstere in verdünnten Säuren löslich, letztere unlöslich ist, und dass erstere mit Basen krystallisierbare, letztere nur körnige Salze bildet.

Die erstere Modifikation, die gewöhnliche Zinnsäure, H_2SnO_3, entsteht durch Fällung von Zinnchloridlösung mit Ammoniak

oder kohlensaurem Kalk, sowie von zinnsaurem Alkali mit Säuren.

Sie bildet einen weisslichen, schleimigen Niederschlag, der nach dem Trocknen glasig und gummiähnlich wird. Derselbe löst sich in Salpetersäure und Salzsäure, leicht in Kali- oder Natronlauge. Die Salze der Zinnsäure heissen Stannate. So krystallisiert das Kaliumstannat, $K_2 Sn O_3$, aus einer Lösung von Zinnsäure in Kalilauge in Prismen. Das $Na_2 Sn O_3$, Natriumstannat, wird fabrikmässig hergestellt durch Schmelzen des Zinnsteins mit $Na N O_3$ und dient in der Färberei und Zeugdruckerei.

Die zweite Modifikation, die Metazinnsäure, $H_{10} Sn_5 O_{15}$, entsteht durch Behandeln von Zinn mit starker Salpetersäure. Dieselbe ist ein weisses Pulver, unlöslich in Salpetersäure und in Salzsäure. Durch Behandeln mit letzterer Säure erfolgt, nach dem Abgiessen der überschüssigen Säure, durch Wasser vollständige Lösung, welche durch konz. Salzsäure wieder gefällt wird. Die Metazinnsäure ist in Kali- oder Natronlauge schwieriger löslich als die Zinnsäure; die Salze heissen Metastannate. Das Kaliummetastanat, $K_2 H_8 Sn_5 O_{15}$, entsteht durch Auflösen der Metazinnsäure in schwacher Kalilauge, woraus es durch festes Ätzkali körnig abgeschieden wird; ganz ähnlich ist das Natriummetastannat, $Na_2 H_8 Sn_5 O_{15}$, erhaltbar. Aus der Zusammensetzung dieser Salze leitet sich die Molekularformel der Metazinnsäure zu $H_{10} Sn_5 O_{15}$, (also $5 \times H_2 Sn O_3$), ab. Durch Erhitzen mit starken Basen gehen die Metastannate in Stannate über.

Zinnsulfür, $Sn S$.

Entsteht beim Schmelzen von Zinn mit Schwefel als eine bleigraue Masse, ferner aus Zinnoxydulsalz durch $H_2 S$ als braunschwarzer Niederschlag, löslich in Schwefelammonium.

Zinnsulfid, $Sn S_2$.

Aus Zinnchlorid fällt $H_2 S$ einen gelben Niederschlag von wasserhaltigem $Sn S_2$.

Krystallisiert in goldglänzenden Blättchen erhält man es durch Schmelzen von Zinn und Schwefel nur dann, wenn die auftretende Wärme durch einen verdampfbaren Zusatz weggenommen wird. So entsteht es aus 12 Zinn, 6 Quecksilber, 7 Schwefel und 6 Salmiak durch Erhitzen bis zur mässigen Rotglut in Sublimiergefässen als sogen. Musivgold oder Judengold,

welches zarte, goldglänzende Schuppen bildet und zur unächten Vergoldung dient. Beim Erhitzen geht es in $Sn_2 S_3$, Zinnsesquisulfid, über und schliesslich in Sn S.

Zinnchlorür, $Sn Cl_2$.

Entsteht durch Erhitzen von Zinn in Salzsäuregas. Es ist weiss, krystallinisch, schmilzt bei 250° und verdampft bei höherer Temperatur unter Zersetzung.

Fabrikmässig wird es durch Auflösen von Zinn in Salzsäure gewonnen und bildet dann weissgraue Krystalle, leicht löslich in Wasser.

Es wirkt im hohen Grade desoxydierend und fällt aus Quecksilber- und Silber-Lösung die Metalle.

Dasselbe wird angewendet in der Färberei zur Desoxydierung von Indigo, Eisenoxyd und Manganoxyd auf Zeugen; als Beizmittel, besonders beim Färben mit Kochenille.

Zinnchlorid, $Sn Cl_4$.

Es wird erhalten durch Leiten von Chlor über erhitztes Zinn oder $Sn Cl_2$, wobei $Sn Cl_4$ überdestilliert, oder durch Erhitzen von Zinnamalgam mit Quecksilberchlorid. Es ist eine farblose, an der Luft stark rauchende Flüssigkeit (spiritus fumans Libavii), die bei 120° siedet und mit etwas Wasser eine krystallinische Masse, sogen. Zinnbutter, bildet.

In Lösung erhält man es aus Zinn und Königswasser oder durch Einleiten von Chlor in Zinnchlorürlösung. In der Färberei wird die Lösung angewendet als Beizmittel unter dem Namen Physik. Mit Salmiak bildet es das Doppelsalz $Sn Cl_4 + 2 N H_4 Cl$, das sogen. Pinksalz. Dasselbe scheidet sich beim Vermischen der konz. Lösungen als krystallinisches Pulver aus, löslich in 3 Teilen Wasser. Es wird in der Kattundruckerei als Beize verwendet.

Titan, Ti = 48,00.

Vorkommen. Findet sich als $Ti O_2$ im Rutil und als titansaures Eisenoxydul im Titaneisen, Ilmenit oder Menakan (Menachan).

Geschichtliches. Es wurde 1789 von Gregor im Menachan (in Cornwall) als neues Metall entdeckt und 1795 von Klaproth im Rutil. Das metallische Titan in den Hochofenschlacken glaubte 1822 Wollaston entdeckt zu haben, indem er darin die kupferroten Würfel für solches hielt.

Darstellung. Das Metall wird erhalten aus Fluortitankalium mit Natrium im Wasserstoffstrom.

Eigenschaften. Es ist dunkelgrau, nicht krystallinisch, metallglänzend, schwer schmelzbar und verbrennt an der Luft mit glänzender Feuererscheinung. Es zersetzt das Wasser bei 100°.

Nachweisung. Erkennbar ist Titan an den Eigenschaften der Titansäure, welche in salzsaurer Lösung durch Zink, Zinn oder Eisen blau und dann violett wird. Die Boraxperle wird durch Titansäure in der Reduktionsflamme violett gefärbt; auf der Kohle, mit Soda erhitzt, entsteht kein Metallkorn. Blutlaugensalz gibt in Titansäurelösung einen rotbraunen Niederschlag.

Titanoxyde.

Das Titanoxyd, Ti_2O_3, wird durch Erhitzen von TiO_2 in H als ein schwarzes Pulver erhalten.

Das Titansäureanhydrid, TiO_2, findet sich als Rutil und Anatas; es entsteht durch Verbrennen von Titan an der Luft, sowie durch Erhitzen der Titansäure. Dasselbe ist rötlich braun.

Die Titansäure, H_4TiO_4, wird aus saurer Lösung, sowie aus Titanchlorid durch Ammoniak gefällt; dieselbe ist amorph, farblos und wird in salzsaurer Lösung durch Zinn oder Zink blau gefällt.

Verbindungen von Ti mit Cl, Br, Fl, Cy.

Leitet man über ein erhitztes Gemeng von Titansäure und Kohle Chlor oder Bromdampf, so entsteht $TiCl_4$ oder $TiBr_4$. Durch Destillation von Titansäure mit Flussspat und rauchender Schwefelsäure bildet sich $TiFl_4$.

Die im Hochofen beim Verschmelzen titanhaltiger Eisenerze angetroffenen, kupferroten Titanwürfel sind Verbindungen von Stickstofftitan und Cyantitan, und nicht metallisches Titan, wie Wollaston angenommen hatte.

Von den Erzmetallen sind sechswertig das Chrom, Molybdän, Wolfram und Uran.

Ersteres wurde schon bei der Eisen-Mangan-Gruppe abgehandelt, da es auch in diese gezählt werden kann.

In den Verbindungen wie CrO_3 und CrO_2Cl_2 tritt Chrom sechswertig auf.

Molybdän, Mo = 95,88.

Vorkommen. Findet sich als Molybdänglanz, MoS_2, und als Gelbbleierz, $PbMoO_4$.

Geschichtliches. Bei Dioskorides und Plinius bedeutet μόλυβδος das Blei oder den Bleiglanz.

Später wurde lange Zeit der Molybdänglanz mit Graphit verwechselt. Scheele zeigte zuerst 1778, dass in ersterem eine eigentümliche Erde vorhanden ist. 1782 stellte Hjelm aus der Molybdänsäure das Metall dar. Die Zusammensetzung des Gelbbleierzes erkannte 1797 Klaproth.

Darstellung und Eigenschaften. Durch Reduktion der Molybdänsäure oder des Chlorids mittels Wasserstoff erhält man das Metall. Es ist silberähnlich oder, wenn bei niederer Temperatur reduziert, stahlgrau.

Nachweisung. Aus saurer Lösung der Molybdänsäure fällt H_2S einen braunen Niederschlag von Mo_2S_3, löslich in Schwefelammonium.

Zink erzeugt in der salzsauren Lösung der Molybdänsäure eine blaue Färbung und schliesslich einen schwarzen Niederschlag.

Eine Auflösung von molybdänsaurem Ammonium gibt mit phosphorsaurem Salz bei Gegenwart von überschüssiger Salpetersäure beim Erwärmen einen gelben Niederschlag. Durch Zink, Salzsäure und Schwefelcyankalium entsteht bei dem geringsten Zusatz von Molybdänsäure karminrote Färbung. Die Boraxperle wird in der Reduktionsflamme braun gefärbt.

Molybdänoxyde.

Das Sesquioxyd, $Mo_2 O_3$, und das Dioxyd, $Mo O_2$, entstehen durch Reduktion der Molybdänsäure durch H bei geeigneter Temperatur. Die blauen Molybdänoxyde haben mehr Sauerstoff als das Dioxyd, und weniger als das Trioxyd, und werden wasserhaltig durch Reduktion des Trioxyds in salzsaurer Lösung durch Zink, Zinn oder Eisen erhalten als blaue Verbindungen. Aus molybdänsaurem Ammonium bildet sich endlich gelb-braunrotes $Mo_5 O_7 = 2 Mo_2 O_3 + Mo O$ durch Zn und H Cl. Das Trioxyd oder Molybdänsäureanhydrid, $Mo O_3$, entsteht durch Rösten des Molybdänglanzes und Extrahieren der Molybdänsäure durch Ammoniak, wobei das molybdänsaure Ammonium gut krystallisiert. Durch Salpetersäure wird daraus die Molybdänsäure frei gemacht.

Das Trioxyd ist ein weisses Pulver, schmilzt bei Rotglut und sublimiert bei hoher Temperatur. Es löst sich erst in 500 Teilen Wasser und ist leicht löslich in Ammoniak.

Aus molybdänsauren Salzen werden durch Säuren Hydrate frei gemacht, welche teilweise in Wasser löslich sind; bei 250° gehen dieselben in das Anhydrid über. Die normalen Salze entsprechen der Zusammensetzung der Molybdänsäure von der Formel, $H_2 Mo O_4$, z. B. das Kaliumsalz $K_2 Mo O_4$. Das Ammoniaksalz dient zur Bestimmung der Phosphorsäure und krystallisiert aus einer Lösung von $Mo O_3$ in Ammoniak als $(N H_4)_6 Mo_7 O_{24} + 4 H_2 O$. Die Zusammensetzung des aus molybdänsaurem Ammonium bei Gegenwart von Salpetersäure durch Phosphorsäure entstehenden gelben Niederschlags von Phosphor-Molybdänsäure ist unsicher (vielleicht $20 Mo O_3 . 2 H_3 P O_4$ oder $24 Mo O_3 . 2 H_3 P O_4$ mit gebundenem Wasser).

Verbindungen von Mo mit Cl und Br.

Molybdän verbindet sich mit Chlor nur bis zu $Mo Cl_5$, gibt aber auch $Mo O_2 Cl_2$, entsprechend dem sechswertigen Molybdän; mit Brom zu $Mo Br_4$ und $Mo O_2 Br_2$.

Wolfram, W = 184,03.

Vorkommen. Der Tungstein oder Scheelit ist wolframsaurer Kalk; das Wolframbleierz ist wolframsaures Blei. Das Wolfram oder Scheel ist wolframsaures Eisen oder Mangan.

Geschichtliches. Tungstein und Wolfram wurden früher für Zinnerze gehalten. Scheele erkannte 1781 den Tungstein als eine Verbindung von Kalk mit einer eigentümlichen Säure. Die Zusammensetzung des Wolfram aus Eisen und Mangan, gebunden an dieselbe Säure, erkannten 1783 die Brüder d'Elhujar; dieselben gewannen auch das Metall.

Darstellung und Eigenschaften. Es wird erhalten durch Reduktion des Wolframsäureanhydrids mit Kohle oder H als stahlgraues, streng-

flüssiges Metall von sehr hohem sp. G. (gegen 18). Dasselbe geht in den Stahl ein (Wolframstahl).

Nachweisung. Durch Zink und Salzsäure wird Wolframsäure blau gefärbt. Die Boraxperle wird in der Reduktionsflamme gelb, das Phosphorsalz schön blau und durch Zusatz von Eisen blutrot gefärbt. Mit Soda auf der Kohle erhitzt, entsteht graues, pulveriges Metall.

Wolframoxyde.

Bioxyd, $W O_2$, und Pentoxyd, $W_2 O_5$, entstehen durch Erhitzen von $W O_3$ in H bei entsprechend mässiger Temperatur. $W_2 O_5$ ist dunkelblau; es bildet sich aus $W O_3$ durch Zink und Salzsäure, während endlich dunkelrotbraunes $W O_2$ auftritt.

Wolframsäureanhydrid, $W O_3$, entsteht durch Erhitzen der Wolframsäure als gelbliches Pulver, unlöslich in Wasser und Säuren, löslich in Kali und Ammoniak.

Die wasserhaltige Säure wird aus dem Natronsalz durch Säuren gefällt und ist, über Schwefelsäure getrocknet, $H_2 W O_4$. Die Salze der Wolframsäure entsprechen dieser Zusammensetzung, z. B. $K_2 W O_4$, $Pb W O_4$ (Wolframbleierz), $Ca W O_4$ (Tungstein).

Wolframsaures Natron wird verwendet, um Gewebe unverbrennlich zu machen.

Wolframhexachlorid, $W Cl_6$.

Wolfram und Chlor geben beim Erhitzen diese Verbindung, welche dunkelviolette Nadeln, die sublimiert werden können, bildet.

Uran, U = 239,03 (240?).

Vorkommen. Findet sich als Pechblende oder Uranpecherz, $U_3 O_8$.

Geschichtliches. Die Pechblende wurde früher als ein Zink- oder Eisenerz betrachtet. Klaproth entdeckte 1789 darin ein eigentümliches Metall. Bis 1841 wurde das Oxydul für das Metall gehalten; Peligot stellte im besagten Jahre das Metall her.

Darstellung und Eigenschaften. Es wird durch Erhitzen von Uranchlorür mit Kalium, oder mit Natrium und Chlorkalium im Porzellantiegel gewonnen. Das bei niederer Temperatur erhaltene ist ein schwarzes Pulver, das bei Weissglut dargestellte ist silberähnlich, etwas hämmerbar. Es hat das sp. G. 18,7 und die spezifische Wärme 0,027, so dass sein Atom nicht zu 120 angenommen werden darf, wie bis vor kurzer Zeit, sondern doppelt so gross gesetzt werden muss. Das pulverförmige verbrennt schon bei 170°, auch das silberähnliche verbrennt unter lebhaftem Glühen und Funkensprühen zu $U_3 O_8$.

Nachweisung. $H_2 S$ gibt bei Gegenwart von Säuren in Uransalzen keinen Niederschlag, Schwefelammonium fällt aus Oxydulsalzen einen hellgrünen, rasch dunkelbraun werdenden.

Kali fällt aus Oxydulsalz einen hellgrünen Niederschlag, im Überschuss unlöslich, der an der Luft braunschwarz wird, aus Oxydsalzen einen gelben.

Kohlensaures Ammonium fällt aus Oxydulsalzen einen weissgrünen, im Überschuss leicht löslichen Niederschlag.

Blutlaugensalz gibt mit Oxydulsalz einen hellgrünen Niederschlag, der durch Oxydation rasch rotbraun wird.

Die Glasflüsse werden in der Reduktionsflamme grün, in der Oxydationsflamme gelb gefärbt.

Uranoxyde.

Uranoxydul, $U O_2$, ist durch Glühen von oxalsaurem Uranoxyd oder von Oxyduloxyd in H erhaltbar als ein braunschwarzes Pulver. Kali fällt aus Uranchlorür bei völligem Abschluss der Luft hellgrünes Uranhydroxydul, das an der Luft braunschwarz wird. Mit Säuren entstehen gelb-grünliche Salze.

Das Oxyduloxyd, $U_3 O_8 = U O_2 . 2 U O_3$, ist die natürliche Pechblende. Es entsteht durch Glühen des Nitrates, des Oxydes u. s. w. als dunkelgrünes Pulver. Es wird verwendet, um das Porzellan unter der Glasur schwarz zu färben, wobei es vielleicht in $U_2 O_5 = U O_2 . U O_3$ übergeht.

Uranoxyd oder Uransäureanhydrid, $U O_3$, entsteht durch entsprechendes Erhitzen von Urannitrat oder Uranhydroxyd als ziegelrotes Pulver, welches das Glas grünlich gelb färbt. Die Uranoxydsalze sind gelb, aus deren Lösungen die Alkalien uransaure Salze, die sogen. Uranate, fällen. Wird Uranoxyduloxyd in Salpetersäure gelöst, durch Abdampfen mit H Cl in die Chlorverbindung verwandelt, mit Chlorkalium und Salmiak zur Trockene eingedampft und dann so heftig geglüht, bis ein feuriges Orangegelb entsteht, so bleibt beim Behandeln mit kaltem Wasser ein orangegelbes, krystallinisches Pulver zurück, das in der Hitze entwässert, die Zusammensetzung $K_2 U_2 O_7$ zeigt. Analog wird das Natriumsalz, $Na_2 U_2 O_7$, das Urangelb gewonnen. Die Uranate entsprechen also den Dichromaten. Nach Ditte gibt $U_3 O_8$ mit Na Cl erhitzt, Krystalle, welche nach dem Behandeln mit Wasser als grüngelbe Blättchen bleiben von der Zusammensetzung $Na_2 U O_4$. Dieses sowie das Lithiumsalz, $Si_2 U O_4$, sind normale Salze. Das Natriumuranat dient in der Porzellanmalerei zur Darstellung einer gelben Farbe auf der Glasur, sowie um das Glas grünlich gelb zu färben.

Verbindungen von U mit Chlor.

$U Cl_4$ entsteht durch Glühen von Uranoxydul und Kohle in einer Glasröhre im mässigen Chlorstrom; es setzt sich nahe an der erhitzten Stelle als ein dunkelgrünes bis schwarzes Pulver an; am äusseren Teile der Röhre kondensiert sich ein braunes Pulver von der Zusammensetzung $U Cl_5$, welches sich bei 235^0 zersetzt in $U Cl_4$ und Cl.

B. Edle Metalle.

Dieselben unterscheiden sich von den unedlen durch geringere Affinität zu Sauerstoff, so dass sie ihren Glanz im Feuer behalten und nicht verkalken.

Die künstlich hergestellten Oxyde geben in der Hitze den Sauerstoff ab und werden dadurch zu Metall.

Die edlen Metalle kommen alle auch gediegen in der Natur vor.

Zu den edlen Metallen gehören Silber, Quecksilber, Gold, Platin und dessen Begleiter: Palladium, Rhodium, Iridium, Osmium und Ruthenium.

Von diesen tritt das Silber als einwertig auf; das Quecksilber als zweiwertiges Atom in den Oxydverbindungen, z. B. Hg O, $Hg Cl_2$, und als zweiwertiges Doppelatom in den Oxydulverbindungen, z. B. $Hg_2 O$, $Hg_2 Cl_2$.

Das Gold ist dreiwertig, z. B. $Au Cl_3$; das Platin und seine Begleiter: Palladium, Rhodium, Iridium, Osmium, Ruthenium sind vierwertig, z. B. $Pt Cl_4$. Letztere scheinen zum Teil auch achtwertig auftreten zu können, wie z. B. $Os O_4$.

Silber, Ag = 107,92.

Vorkommen. Das Silber kommt besonders mit dem Bleiglanze vor; es findet sich, krystallisiert im regulären System, gediegen, selbst bis zu 800 Pfund schwer, oft Gold, Kupfer, Antimon und Arsen haltig, am Harz, im sächsischen Erzgebirge, Spanien, Mexiko, Peru, Chili, Kalifornien u. s. w.

Vererzt findet es sich als

Silberglanz $Ag_2 S$ in regulären Oktaedern,

Dunkles Rotgiltigerz $Ag_3 Sb S_3$,

Lichtes Rotgiltigerz $Ag_3 As S_3$,

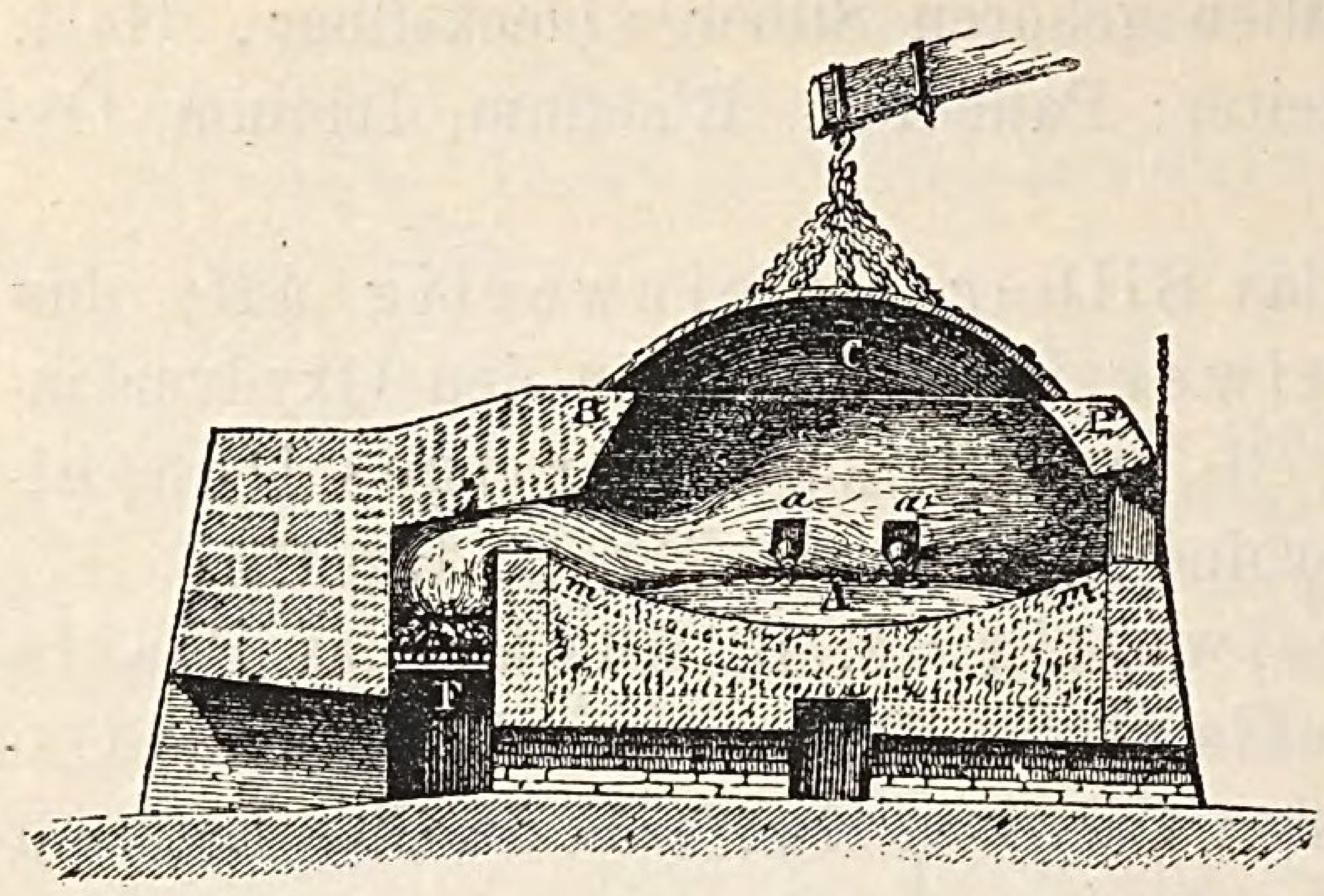
Silberhornerz Ag Cl,

Silberfahlerz, nach der Formel $M_4 R_2 S_7$ zusammengesetzt, wenn $M = Cu_2 = Ag_2 = Fe = Hg$ u. s. w. und $R = Sb = As$ bedeutet.

Geschichtliches. Schon Moses erwähnt das Silber. Der Name ἄργυρος stammt von ἀργός, weiss. Die Alten gewannen das Silber aus den Erzen, indem sie es mit Blei auszogen. Das Ausziehen mit Quecksilber erwähnt 1540 Biringuccio. Das salpetersaure Silber herzustellen, lehrt Geber.

Gewinnung. a) durch Blei. Das Silber wird aus den Erzen mit Blei ausgezogen, indem Schwefelsilber mit Blei Schwefelblei und silberhaltiges Blei gibt. Die silberreichen Erze werden mit Blei verschmolzen, die ärmeren mit Bleierzen, Zuschlägen und Flussmitteln, wie bei der gewöhnlichen Bleigewinnung. Bei silberhaltigen Kupfererzen wird entweder der Silber enthaltende Rohstein oder das Schwarzkupfer durch Blei entsilbert, oder sie werden direkt mit Blei verarbeitet.

Das Silber enthaltende Blei (Werkblei) wird zur Gewinnung


Fig. 42.

des Silbers dem Abtreiben unterworfen. Der Treibherd (Fig. 42) ist ein Flammenofen mit rundem Herd A, dessen Wand mm aus Kalkmergel besteht und bei jeder Operation erneuert wird. Der Ofen ist mit der Haube C bedeckt. Auf das durch die Feuerung F geschmolzene Blei im Herd A wirken die Gebläse a a', so dass an der Oberfläche eine lebhafte Oxydation des Bleis beginnt. Das geschmolzene Bleioxyd wird teils von der Herdwand aufgesaugt, teils fliesst es durch Rinnen ab. Das Silber bleibt hiebei als eine Scheibe auf dem Boden des Herdes zurück (Silberblick). Das Blicksilber wird durch ein weiteres, oxydierendes Schmelzen auf Feinsilber verarbeitet.

Silberarmes Werkblei gibt beim Erkalten ein flüssig bleibendes silberhaltiges Blei und erstarrendes silberfreies Blei; ersteres wird auf Silber im Treibherd verarbeitet (Pattinsonieren).

b) durch Quecksilber. Aus silberhaltigen Erzen wird das Silber auch durch Amalgamieren mit Quecksilber gewonnen. Hiezu werden die Schwefelerze mit 10 Proz. Kochsalz im Flammenofen geröstet, wobei Arsen und Antimon zum Teil verflüchtigt und Sulfate gebildet werden. Das Silbersulfat gibt nun mit Kochsalz Chlorsilber und Natriumsulfat.

Der gepulverte Rückstand wird dann mit Eisen und Wasser in rotierende Fässer gegeben. Das Chlor geht an das Eisen, und die Metalle werden regulinisch ausgeschieden. Darauf gibt man Quecksilber in die rotierenden Fässer, wodurch sich Silberamalgam bildet. Aus demselben wird das überschüssige Quecksilber abgepresst und aus dem Rückstand das Quecksilber abdestilliert, wobei das Silber als Tellersilber zurückbleibt.

c) durch Kochsalz. Nach der Augustinschen Methode wird das Silber durch Kochsalzlösung extrahiert, worin Chlorsilber löslich ist. Dazu werden die Silbererze mit Kochsalz geröstet und in eine heisse, konz. Kochsalzlösung gegeben, welche das

gebildete Chlorsilber auflöst; aus der so erhaltenen Lösung fällt Kupfer das Silber.

d) Das durch Rösten mit Kochsalz entstandene Chlorsilber kann auch mit unterschwefligsaurem Natrium oder Calcium extrahiert und als Schwefelsilber gefällt werden.

e) Nach der Ziervogelschen Methode werden die Schwefelerze geröstet und dadurch in Sulfate verwandelt; aus der durch Wasser erhaltenen Lösung von Ag_2SO_4 fällt nun Kupfer das Silber.

Eigenschaften. Reines Silber, wie es am sichersten aus Chlorsilber gewonnen wird, ist ein weisses Metall, sehr politurfähig und dehnbar, sowie hämmerbar. Es hat das sp. G. 10,6, schmilzt bei 954° und nimmt dabei Sauerstoff auf, den es beim Erstarren abgibt, sogen. Spratzen des Silbers. Es krystallisiert im regulären System.

Nachweisung. H_2S fällt aus Silberlösung schwarzes Schwefelsilber, unlöslich in Schwefelammonium.

Kali fällt braunes Oxyd; Ammoniak gibt nur bei Abwesenheit von freier Säure einen braunen Niederschlag, löslich im Überschuss.

HCl und Chlormetallösungen geben mit Silbersalz einen weissen, käsigen Niederschlag von $AgCl$, der durch das Licht violett wird und leicht in H_3N löslich ist.

Lösliche Phosphate geben einen gelben Niederschlag von Ag_3PO_4, löslich in Salpetersäure.

Aus Silberlösung fällen Zink und Kupfer metallisches Silber.

Auf der Kohle mit Soda erhitzt, geben alle Silberverbindungen weisse Metallflitter ohne Beschlag.

Silberoxyd, Ag_2O.

Entsteht aus $AgNO_3$ und Kali als schwarzer Niederschlag, der vorsichtig getrocknet werden muss, da er schon unter 250° allen Sauerstoff vollständig abgibt. Mit Ammoniak gibt es das höchst explosible Bertholletsche Knallsilber.

Silbersuperoxyd, Ag_2O_2.

Bildet sich durch Einwirkung von Ozon auf feuchtes Silber, sowie durch Zersetzung einer verdünnten Silbersalzlösung durch den galvanischen Strom. Es ist schwarz, metallglänzend und verliert bei 110° allen Sauerstoff, öfters plötzlich unter Verpuffung.

Silbersulfid, Ag_2S.

Findet sich in der Natur als Silberglanz. Es wird erhalten durch H_2S und Silberlösung als schwarzer Niederschlag, ferner durch Schmelzen von Silber mit Schwefel.

Beim Eintauchen in Schwefelleberlösung wird Silber an der Oberfläche dunkel durch Bildung von schwarzem Ag_2S, als sogen. oxydiertes Silber. Die niellierten Arbeiten enthalten schwarze Zeichnungen auf weissem Silbergrund eingeschmolzen. Das sogen. Niello entsteht durch Schmelzen von 2 Teilen Silber, 1 Kupfer und $^1/_2$ Blei mit Schwefel. Die Vertiefungen oder Zeichnungen in Silberwaren werden damit ausgefüllt, und dann wird das Niello eingeschmolzen.

Silberchlorid, $AgCl$.

Findet sich in der Natur als Hornsilber. Aus Silberlösung fällt HCl Chlorsilber. Es ist weiss, wird am Licht violett und dann schwarz unter Abgabe von Chlor und Bildung von Chlorür, Ag_2Cl. Es ist unlöslich in Säuren, leicht löslich in Ammoniak, unterschwefligsauren Salzen und in Cyankalium. Metallisches Zink oder Eisen macht daraus Silber frei, z. B. $Zn + 2\,AgCl = ZnCl_2 + 2\,Ag$. Chlorsilber dient zur Gewinnung des chemisch reinen Silbers, indem aus einer Lösung von Silber und Kupfer in Salpetersäure Salzsäure nur reines $AgCl$ fällen kann. Das Chlorsilber schmilzt bei 260° und erstarrt zu einer hornartigen Masse. Seiner Lichtempfindlichkeit halber dient es in der Photographie.

Bromsilber, $AgBr$.

Wird aus Silberlösung durch Bromkalium gefällt. Es ist schwach gelblich, in Ammoniak schwierig löslich. Findet sich in Mexiko und Chili natürlich vorkommend.

Jodsilber, AgJ.

Wird aus Silberlösung durch Jodkalium gefällt. Es ist hellgelb, in Ammoniak kaum löslich.

Wie Chlorsilber, so dient auch Brom- und Jod-Silber in der Photographie.

Cyansilber, $AgCy$.

Wird aus Silberlösung durch HCy oder KCy gefällt als weisser Niederschlag, leicht löslich in Ammoniak. Mit den Cyanmetallen bildet es leicht lösliche Doppelsalze.

Silbersulfat, schwefels. Silber, Ag_2SO_4.

Konz. Schwefelsäure löst Silber auf; es bildet wasserfreie Krystalle, die in Wasser schwer löslich sind.

Silbernitrat, salpeters. Silber, $AgNO_3$.

Entsteht durch Auflösen von Silber in Salpetersäure.

Es bildet farblose, wasserfreie Tafeln, löslich in Wasser; es ist leichtschmelzbar. In Stangenform gegossen gibt es den Höllenstein (lapis infernalis), der in der Chirurgie verwendet wird. Organische Substanzen machen daraus schwarzes Silber frei, weshalb eine Lösung von Silbernitrat als unauslöschliche Tinte zum Zeichnen der Wäsche u. s. w. dient.

Howards Knallsilber, $CAg_2(NO_2)CN$.

Es wird erhalten durch Auflösen von 1 Teil Silber in 20 Salpetersäure von 1,37 sp. G., Zusatz von 27 Teilen 60proz. Alkohol und Erwärmen. Sobald die Flüssigkeit siedet, giesst man noch 22 Teile Alkohol dazu und lässt erkalten.

Es bildet weisse, seideglänzende Nadeln, in kaltem Wasser schwer, in siedendem leichter löslich. Trocken ist es gegen Stoss und Reibung noch empfindlicher als das Knallquecksilber.

Die Silberlegierungen.

Am wichtigsten sind die Kupferlegierungen des Silbers.

Diese Legierungen haben ein höheres sp. G. als das berechnete, infolge von Ausdehnung. Durch Kupfer wird das Silber härter.

Der Gehalt an Silber wurde früher bezeichnet, indem man die Lote Silber angab, die in der Mark = 16 Loten der Legierung enthalten sind, wobei die feine Mark, d. i. reines Silber, zu 16 Lot Feinsilber gesetzt war. Die Legierung hiess dann rauhe Mark; so enthielt z. B. 12lötiges Silber 12 Lot Feinsilber in 16 Lot der Legierung.

Jetzt bezeichnet man das Feinsilber mit $^{1000}/_{1000}$; so enthält z. B. eine Legierung von $^{900}/_{1000}$ in 1000 Teilen 900 Feinsilber.

Die deutschen Reichsmünzen sind zu $^{900}/_{1000}$ geprägt, d. h. aus 900 Teilen Silber und 100 Kupfer bestehend. Das Pfund = 500 g Feinsilber liefert 100 Einmark- oder 20 Fünfmarkstücke.

Die französische Silbermünze ist gleichfalls zu $^{900}/_{1000}$ geprägt, wobei 1 Frank 5 g wiegt.

Die Münzen werden durch verdünnte Schwefelsäure an der Oberfläche weiss gemacht, indem Kupfer dadurch gelöst wird.

Das Probieren des Silbers.

Für eine annähernde Bestimmung des Silbergehaltes dient die Strichprobe, indem Feinsilber einen weissen, Kupfer einen roten Strich auf dem Probierstein geben. Aus dem Vergleich des Striches mit dem der Probiernadeln von bekannter Zusammensetzung wird der Gehalt geschätzt.

Für genauere Bestimmung dient die Kupellation, welche sich darauf gründet, dass das Silber beim Schmelzen an der Luft sich nicht oxydiert, während dagegen die unedlen Metalle oxydiert und durch Zusammenschmelzen mit Blei vom Silber getrennt werden können.

Schmilzt man in einer sogen. Kapelle, (d. i. ein aus Knochenasche bestehendes, poröses Schälchen), die gewogene Silberlegierung mit Blei zusammen und lässt die Luft so lange oxydierend einwirken, bis die Oxyde der unedlen Metalle samt der entstandenen Bleiglätte von der porösen Kapelle aufgenommen worden sind, so bleibt das reine Silber zurück, dessen Gewicht bestimmt wird. Fig. 43 stellt den Kupellationsofen vor; D ist die Muffel, in welcher die Kapellen stehen. Diese Muffel besitzt seitlich einige längliche Öffnungen. Die Luft tritt von aussen in die Muffel und geht durch diese Öffnungen in den Ofen und dann in den Schornstein M. Durch F wird der Ofen mit Holzkohle gefüllt. E, G und I sind Deckel zum Verschliessen der betreffenden Öffnungen.

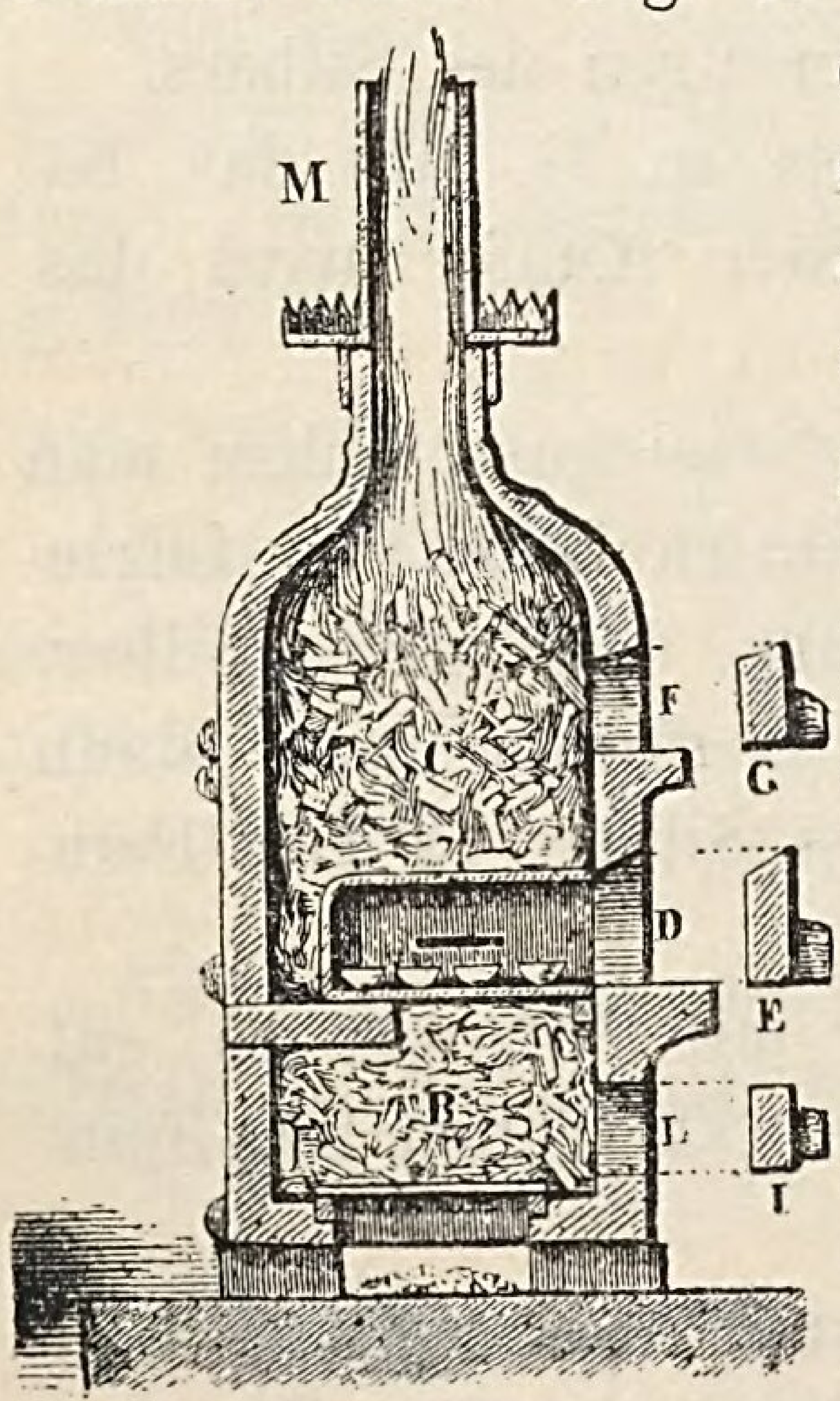


Fig. 43.

Auf nassem Weg wird der Silbergehalt in der Weise bestimmt, dass man 1 g der Legierung in Salpetersäure löst und solange von einer Kochsalzlösung aus einer Messröhre dazugibt, bis beim Schütteln kein weiterer Niederschlag von Chlorsilber mehr erfolgt. Enthält die Kochsalzlösung 5,407 g reines NaCl im Liter, so entspricht 1 ccm derselben 0,01 g Silber.

Die Versilberung.

Bei der Versilberung im Feuer wird Silberamalgam auf dem Gegenstand aufgetragen und durch Erhitzen das Quecksilber verdampft.

Bei der kalten Versilberung wird der Gegenstand eingerieben mit einem Gemenge von Chlorsilber, Kochsalz, Pottasche und Kreide, oder auch mit $Ag\,N\,O_3$ und K Cy.

Bei der nassen Versilberung wird derselbe mit Chlorsilber, Kochsalz, Weinstein und Wasser einige Zeit lang gesotten.

Bei der galvanischen Versilberung werden die zu versilbernden Gegenstände durch einen Draht mit dem negativen (Zink)-Pole der Batterie in Verbindung gebracht, während als positiver Pol ein Silberblech dient. Als Versilberungsflüssigkeit wird eine Lösung von Cyansilber in Cyankalium, oder von Chlorsilber in unterschwefligsaurem Natron verwendet.

Für die Silberplattierung werden dünne Silberplatten auf dickere Kupferplatten aufgelegt, in der Glühhitze zusammengeschweisst und dann ausgewalzt.

Quecksilber, Hg = 200,17.

Vorkommen. Es findet sich in kleinen Mengen gediegen als sogen. Jungfernquecksilber in Idria in Illyrien, Almaden in Spanien und selten in Rheinbayern.

Am häufigsten findet es sich an Schwefel gebunden als Zinnober, Hg S, welcher in Rhomboedern krystallisiert oder derb sich vorfindet.

Seltener sind: das Amalgam, aus Quecksilber und Silber bestehend, das Quecksilberhornerz, $Hg_2\,Cl_2$, das Selenquecksilber und die Quecksilber haltigen Fahlerze.

Geschichtliches. Theophrast um 300 v. Chr. erwähnt das Quecksilber als flüssiges Silber. Dioskorides gebraucht den Namen ὑδράργυρος von ὕδωρ, Wasser, und ἄργυρος, Silber. Geber reinigt dasselbe durch Destillation. Quecksilber wurde früher als ein Bestandteil der Metalle angenommen.

Seit Lavoisier gilt Quecksilber als Element.

Das Quecksilberoxyd und das Chlorid kennt bereits Geber; der Zinnober ist schon Theophrast bekannt. Quecksilberchlorür, sogen. Kalomel, wird im 16. Jahrhundert als Arznei verwendet; der Name stammt von καλομέλας, schön schwarz. Amalgam kennt schon Plinius; dieser Name soll herstammen von μάλαγμα (oder μαλακία), weicher Körper.

Gewinnung. Das gediegen vorkommende Jungfernquecksilber wird einfach durch Leder gepresst.

Aus dem Zinnober, HgS, erhält man das Quecksilber durch Rösten, wobei das Quecksilber frei wird und überdestilliert, während das gebildete SO_2 entweicht.

Fig. 44 zeigt die Einrichtung des in Idria gebräuchlichen

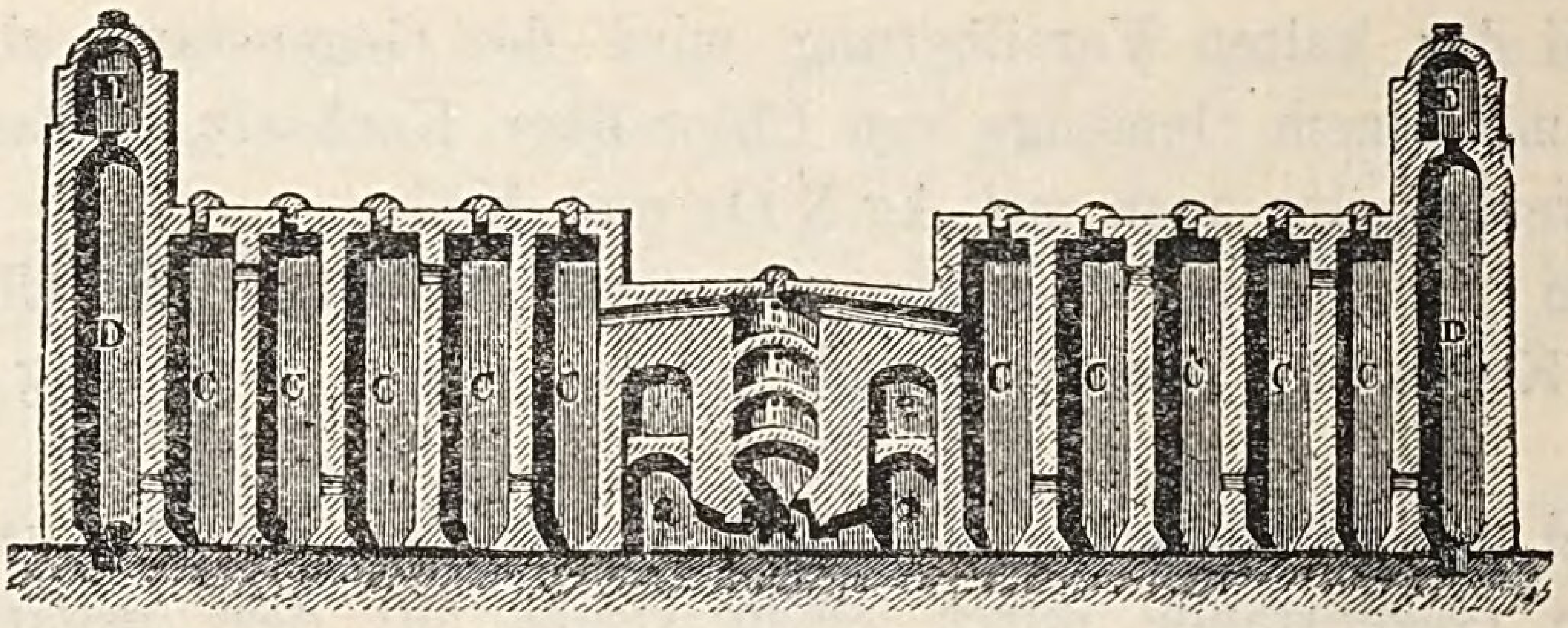


Fig. 44.

Ofens. Der Zinnober wird auf die durchbrochenen Gewölbe B B B gebracht, wo sie durch die Flamme des in A entzündeten Brennmateriales erhitzt werden. Die Quecksilberdämpfe gehen mit den Verbrennungsgasen durch eine Reihe von Kammern C, worin das Quecksilber sich verdichtet, während die Gase durch D und E entweichen.

In Almaden benützt man zur Kondensation thönerne Vorlagen, sogen. Aludeln, Fig. 45, welche in einander gesteckt sind.

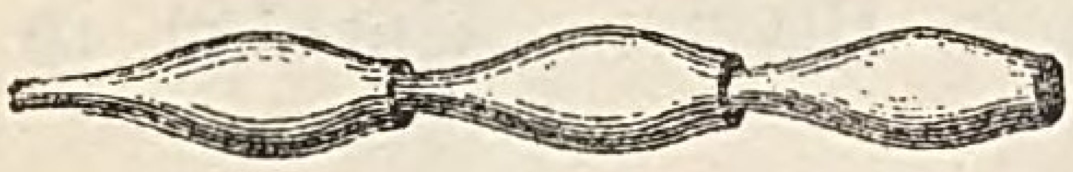


Fig. 45.

An manchen Orten wird der Zinnober mit Eisen- oder, wie in Reinbayern, mit Kalk-Zusatz destilliert, wobei sich im ersteren Falle FeS, im letzteren CaS nebst $CaSO_4$ bilden.

Eigenschaften. Das Quecksilber ist zinnweiss, erstarrt bei — 39,5°, siedet bei 360° und hat das sp. G. 13,59. An der Luft bis zum Sieden erhitzt, überzieht es sich an der Oberfläche mit rotem Quecksilberoxyd. Unreines, fremde Metalle enthaltendes Quecksilber zieht einen Schweif, indem das Amalgam träger fliesst als reines Quecksilber. Das Quecksilber und seine Präparate sind sehr giftig. Die Legierungen des Quecksilbers heissen Amalgame.

Nachweisung. In den Oxydulsalzen, Merkurosalzen, gibt H_2S einen schwarzen Niederschlag von Hg_2S, unlöslich in Schwefelammonium und in Salpetersäure.

Salzsäure und lösliche Chlormetalle fällen Hg_2Cl_2 als weissen Niederschlag, der durch H_3N schwarz wird.

Kali und Ammoniak geben schwarze Niederschläge.

Jodkalium fällt grüngelbes $Hg_2 J_2$.

Chromsaures Kalium gibt ziegelrotes $Hg_2 Cr O_4$.

In den Oxydsalzen, Merkurisalzen, fällt $H_2 S$ zunächst einen weissen, dann gelbbraunen und schliesslich schwarz werdenden Niederschlag von Hg S.

Salzsäure gibt keinen Niederschlag, zum Unterschiede von den Merkurosalzen.

Jodkalium fällt scharlachrotes $Hg J_2$.

Kali fällt gelbes Hg O.

Ammoniak gibt einen weissen,

Kohlensaures Natron einen rotbraunen Niederschlag.

Alle Quecksilberlösungen geben mit Zinnchlorür in der Siedhitze metallisches Quecksilber, und gleichfalls fällt Kupfer aus denselben metallisches Quecksilber.

Mit Soda geglüht geben alle Quecksilberverbindungen metallisches Quecksilber, welches sich an den kälteren Teilen in Tröpfchenform absetzt.

Quecksilberoxydul, $Hg_2 O$.

Entsteht durch Zersetzung eines Quecksilberoxydulsalzes mit Kali als schwarzer Niederschlag, welcher mit Säuren die Quecksilberoxydulsalze, sogen. Merkurosalze, bildet. Ein Hydroxydul ist nicht bekannt.

Quecksilberoxyd, Hg O.

Das rote Oxyd entsteht durch Erhitzen von Quecksilber bei Luftzutritt, sowie durch vorsichtiges Erhitzen von $Hg(N O_3)_2$ mit Quecksilber.

Das gelbe Oxyd wird erhalten durch Fällen von Quecksilberoxydsalzlösung mit Kali.

Durch Glühen zerfällt Hg O in Hg und O. Mit Säuren bildet Hg die Quecksilberoxydsalze, sogen. Merkurisalze.

Quecksilbersulfür, $Hg_2 S$.

$H_2 S$ fällt aus Oxydulsalzen schwarzes $Hg_2 S$, welches beim Erwärmen in Hg S und Hg zerlegt wird.

Quecksilbersulfid, Hg S.

Kommt als roter Zinnober in der Natur vor. Es entsteht beim Erhitzen von 6 Teilen Hg mit 1 Teil S, sowie beim Zusammenreiben von Hg und S, ferner durch Fällung aus Oxyd-

salz mit H_2S. Das so erhaltene amorphe HgS ist schwarz, schwer löslich in Säuren, und verwandelt sich durch Sublimieren bei Ausschluss der Luft in den krystallinischen, roten Zinnober.

Der künstliche Zinnober wird erhalten, indem man in rotierende Fässer Quecksilber und Schwefel gibt, wodurch sich nach einiger Zeit schwarzes, amorphes HgS bildet, welches sich durch Sublimieren in roten, krystallinischen Zinnober verwandelt.

Auch auf nassem Wege kann Zinnober erhalten werden durch Einwirkung von Schwefelleberlösung auf schwarzes HgS.

Quecksilberchlorür, Hg_2Cl_2.

Findet sich in der Natur als Quecksilberhornerz. Künstlich hergestellt heisst dasselbe Kalomel. Auf trockenem Wege entsteht es durch Sublimieren von 4 Teilen $HgCl_2$ mit 3 Teilen Hg nach der Gleichung $HgCl_2 + Hg = Hg_2Cl_2$.

Auf nassem Wege erhält man es durch Fällung einer Lösung von $Hg_2(NO_3)_2$ mit Kochsalzlösung oder HCl.

Hg_2Cl_2 ist sublimierbar, ohne zuvor zu schmelzen, in Wasser und Säuren unlöslich. Alkalien scheiden daraus schwarzes Oxydul aus. Durch Einwirkung von Chlor geht es in $HgCl_2$ über.

Quecksilberchlorid, $HgCl_2$.

Dasselbe ist bekannt unter dem Namen Sublimat. Es entsteht durch Lösen von HgO in Salzsäure, oder durch Erhitzen von Hg in überschüssigem Chlor. Gewöhnlich wird es gewonnen durch Sublimation von 1 Teil $HgSO_4$ und 1 Teil $NaCl$ unter Zusatz von etwas Braunstein.

Das sublimierte $HgCl_2$ bildet Prismen, die sich beim Erhitzen zu einer durchsichtigen, krystallinischen Masse vereinigen. Es schmilzt bei 265°, siedet bei 293° und löst sich in $17^1/_2$ Teilen kaltem und in 2 Teilen kochendem Wasser auf. Dasselbe ist sehr giftig und dient zur Konservierung tierischer Stoffe, wie Leichname u. s. w.

Quecksilberjodür, Hg_2J_2.

Es entsteht sowohl durch Zusammenreiben gleicher Moleküle von Hg und J, als auch durch Fällung eines Oxydulsalzes durch KJ. Es ist gelbgrün, in Wasser unlöslich und dient als Medizin.

Quecksilberjodid, HgJ_2.

Entsteht durch Zusammenreiben von Hg mit der richtigen

Menge Jod, oder durch Fällung von $HgCl_2$ mit KJ. Es ist scharlachrot, sublimierbar, schwer löslich in Wasser, leicht löslich in KJ und $HgCl_2$ Lösungen. Eine Lösung von HgJ_2 in KJ dient als Nesslersches Reagens zur Nachweisung von H_3N, indem sie dadurch braun wird.

Quecksilbercyanid, $HgCy_2$.

HgO wird in HCy gelöst, wodurch $HgCy_2$ krystallisiert erhalten werden kann in farblosen Säulen, welche leicht in Wasser löslich sind. Es ist sehr giftig und zerfällt in der Hitze in Hg und Cyangas.

Merkuronitrat, salpeters. Quecksilberoxydul, $Hg_2(NO_3)_2$.

Entsteht durch Einwirkung verdünnter HNO_3 auf überschüssiges Hg in der Kälte. Es bildet farblose Säulen, in wenig Wasser löslich; Überschuss von Wasser fällt gelbes, basisches Salz.

Merkurinitrat, salpeters. Quecksilberoxyd, $Hg(NO_3)_2$.

Entsteht durch Lösen von Hg in überschüssiger konz. HNO_3 in der Wärme; es bildet leicht basische Salze.

Howards Knallquecksilber, $CHg(NO_2)CN$.

Eine sehr erprobte Vorschrift ist: Man löst 1 Teil Hg in 10 Teilen HNO_3 von 1,4 sp. G. und lässt in die 55° warme Lösung 8,3 Teile Alkohol von 0,83 sp. G. einlaufen. Nach dem Erkalten krystallisiert das Knallquecksilber in seideglänzenden Nadeln aus. Es ist in kaltem Wasser fast unlöslich und braucht 130 Teile kochendes Wasser zur Lösung, so dass es sich umkrystallisieren lässt. Es detoniert bei 186°, sowie durch Schlag oder Reibung. Es brennt so rasch ab, dass es gekörntes Pulver nicht entzündet. Zur Darstellung der Füllmasse für Zündhütchen dient ein Gemeng von je 100 Teilen Knallquecksilber mit 60 Mehlpulver oder mit 50 KNO_3 und 29 S.

Gold, Au = 196,6.

Vorkommen. Das Gold findet sich in der Natur meist gediegen, gewöhnlich silberhaltig; in Australien (woselbst Klumpen von 248, 237, 210 und 190 Pfund Gewicht gefunden worden sind), am Ural, in Kalifornien und Brasilien sowie im Sande der Flüsse.

Gebunden findet es sich an Tellur; so enthält das Schrifterz Gold, Silber, Tellur; das Weisstellur Gold, Silber, Blei,

Antimon und Tellur; das Blättertellur Gold, Blei, Kupfer, Antimon, Schwefel und Tellur.

Geschichtliches. Die Kenntnis des Goldes fällt in die frühesten Zeiten. Die ältesten Schriften der Israeliten erwähnen des Goldes als wohl bekannt. Die Gewinnung von Gold aus den Erzen durch Kupellation mit Blei beschreibt schon Argathides im 2. Jahrh. v. Chr. Die Scheidung von Gold und Silber durch Salpetersäure kommt gegen Ende des 15. Jahrh. in Venedig auf. Die Löslichkeit von Gold in Königswasser kennt bereits Geber. Das Knallgold beschreibt Basilius Valentinus im 15. Jahrh. Den Cassiusschen Goldpurpur erwähnt Glauber.

Gewinnung. Die Goldgewinnung geschieht am einfachsten durch Waschoperationen, wodurch das Gold vom Sand oder der Bergart befreit wird, unter Zusatz von Quecksilber, welches sich leicht mit dem Golde amalgamiert, wenn es innig damit in Berührung kommt. Das Gold haltige Quecksilber wird durch Leder gepresst; das feste zurückbleibende Goldamalgam wird ausgeglüht, und das Quecksilber durch Kondensation wieder gewonnen. Die Tellur, Antimon und Arsen haltigen Golderze müssen vor dem Amalgamieren geröstet werden. Ein geringer Goldgehalt aus kiesigen, gerösteten Erzen wird gewonnen, indem die Erze angefeuchtet und in Steinzeuggefässen mit Chlorgas behandelt werden. Das dabei gebildete $AuCl_3$ wird in warmem Wasser gelöst, und daraus das Gold durch Eisenvitriol gefällt.

Das silberhaltige Gold wurde früher auf trockenem Wege durch Zusammenschmelzen mit Schwefelantimon vom Silber befreit, wobei sich unter Schwefelsilber Antimongold absetzte, woraus das Antimon abgeröstet wurde (Scheidung durch Guss und Fluss). Oder es wurde mit Kochsalz und Eisenvitriol geröstet, wodurch sich $AgCl$ bildete, während das Gold frei blieb. (Zementation.) Als Scheidung auf nassem Wege wurde die Quartscheidung mittelst Salpetersäure eingeführt, bei welcher nur der vierte Teil Gold sein durfte. Gegenwärtig ist die Affination mittelst Schwefelsäure allgemein im Gebrauch, wobei die Silber-Goldlegierung in Porzellan- oder Gusseisengefässen mit konz. Schwefelsäure gekocht wird, wodurch das Silber sich löst, während das Gold zurückbleibt. Letzteres wird noch mit saurem schwefelsaurem Natron zusammengeschmolzen und dann in Königswasser gelöst. Aus dieser Lösung wird darauf das Gold durch Eisenvitriol gefällt.

Eigenschaften. Das Gold krystallisiert in Würfeln und Oktaedern von sp. G. 19,3; es lässt sich zum feinsten Blättchen

schlagen, welches beim durchfallenden Licht grünlich bis indigblau erscheint. Das gefällte Gold ist ein braunes, glanzloses Pulver. Das Gold schmilzt bei 1035° (nach älteren Angaben bei 1200°); in höchster Hitze ist es flüchtig und oxydiert sich dabei nicht. Es löst sich in keiner einfachen Säure, dagegen in Königswasser und in Chlorlösung.

Nachweisung. Das Gold bleibt in einfachen Säuren ungelöst zurück. Aus Chlorgold fällt H_2S schwarzes Schwefelgold, löslich in Schwefelammonium. Reduzierende Mittel, wie Eisenvitriol, Oxalsäure u. s. w. fällen braunes, metallisches Gold. Zinnchlorür gibt mit Chlorgold und Zinnchlorid purpurrote Färbung und einen Niederschlag von Goldpurpur. Mit Soda auf Kohle erhitzt geben die Goldverbindungen glänzendes Metall.

Goldoxydul, Au_2O.

Aus Goldchlorürlösung fällt verdünnte Kalilauge in der Kälte Au_2O als schwarzvioletten Niederschlag, der beim Trocknen braunviolett wird und bei 250° den Sauerstoff abgibt.

Goldoxyd, Au_2O_3.

Aus Goldchlorid fällt Na_2CO_3 oder Natron einen hellgelben bis braunen Niederschlag von Goldhydroxyd, der nach einer Angabe die Zusammensetzung $Au(HO)_3$, nach einer anderen $AuO.OH$ haben soll. Derselbe wird bei gelindem Erwärmen wasserfreies Au_2O_3, das sich schon bei 100° zu zersetzen beginnt und bei 245° allen Sauerstoff abgibt.

Das Goldhydroxyd oder die Goldsäure, $Au(HO)_3$, (oder eher $AuO.OH$), verbindet sich mit Säuren zu Salzen, und mit Basen entstehen die Aurate, z. B. $AuO.OK + 3H_2O$.

Mit Ammoniak gibt frisch gefälltes Goldhydroxyd sogen. Knallgold (vielleicht $Au_2O_3 . 4H_3N$). Dasselbe entsteht auch durch Fällung von Goldchlorid durch H_3N. Es ist ein grünes bis gelbbraunes Pulver, das trocken äusserst heftig bei Berührung explodiert.

Goldsulfide.

Au und S haben eine sehr geringe Affinität. Aus einer kalten Lösung von Goldchlorid fällt H_2S einen schwarzen Niederschlag von Au_2S_2, der sich bei 200° zersetzt. Das Trisulfid, Au_2S_3, ist nicht sicher herstellbar, bildet jedoch Doppelverbindungen z. B. $2Au_2S_3 . 5Ag_2S$.

Goldchlorür, $AuCl$.

Entsteht durch vorsichtiges Erhitzen des Chlorids auf 180° als gelblich-weisse Masse.

Goldchlorid, $AuCl_3$.

Bildet sich durch Einwirkung von Chlor auf Gold. Beim Auflösen von Gold in Königswasser und Eindampfen mit HCl bildet sich eine dunkelbraune, krystallinische Masse, aus welcher $AuCl_4H . 4H_2O$ auskrystallisiert. An trockener Luft bildet sich daraus $AuCl_4H . 3H_2O$.

Durch reduzierende Mittel, wie Eisenvitriol, Oxalsäure u. s. w. wird aus Goldchloridlösung metallisches Gold gefällt. Wolle, Seide und Haut färbt $AuCl_3$ purpurrot. Es bildet Doppelsalze, z. B. $AuCl_3 . KCl . 2H_2O$, welches aus einer Lösung von $AuCl_3$ und KCl in gelben, rhombischen, grossen Tafeln auskrystallisiert.

Die Goldlegierungen.

Das Gold wird durch Legieren härter und spröder. Früher wurde als Einheit angenommen die Mark = 233,85 g, welche eingeteilt wurde in 24 Karat zu je 12 Grän. Es war somit Feingold 24-karätiges; ein z. B. 14-karätiges Gold enthielt auf 14 Teile Feingold 10 andere Metalle.

Jetzt werden auch die Goldlegierungen in Tausendsteln angegeben; so sind z. B. die deutschen Goldmünzen $^{900}/_{1000}$, wobei aus 1 kg Feingold 2790 Mark oder aus 1 kg der Legierung 2511 Mark geprägt werden.

Die Legierungen des Goldes mit Kupfer heissen rote Karatierung, mit Silber weisse Karatierung. Mit Quecksilber gibt Gold leicht Amalgam.

Das Probieren des Goldes.

Das Probieren der Golderze kann mit Quecksilber, welches das Gold auflöst, geschehen durch Verdampfen des Quecksilbers und Wägen des Rückstandes. Oder sicherer durch Zusammenschmelzen des Erzes mit Blei, Borax und Glas in flachen Thongefässen im Muffelofen und Abtreiben des goldhaltigen Bleis in einer Kapelle (wie bei Silber).

Auf nassem Wege ist früher die Scheidung durch die Quart eingeführt gewesen, wobei eine Legierung, die nur zum vierten Teil aus Gold bestehen durfte, mit Salpetersäure behandelt wurde, welche Gold zurücklässt und die anderen Metalle, wie Blei,

Kupfer, Silber, auflöst. Für eine annähernde Bestimmung des Goldgehaltes von Goldwaren dient auch die Strichprobe (wie bei Silber).

Die Vergoldung.

Das Verfahren ist analog wie bei der Versilberung.

Bei der Vergoldung im Feuer dient Goldamalgam, aus zwei Teilen Gold und 1 Quecksilber bestehend, welches auf den durch Beizen gut gereinigten Gegenstand aufgetragen wird. Darauf lässt man durch schwaches Erhitzen das Quecksilber verdampfen und poliert die Oberfläche.

Bei der kalten Vergoldung wird fein verteiltes Gold mit Kochsalz und Essig auf die zu vergoldende Fläche eingerieben.

Bei der nassen Vergoldung wird der Gegenstand in eine kochende Mischung von verdünnter Goldchloridlösung und Kaliumkarbonat einige Sekunden lang eingetaucht.

Zur galvanischen Vergoldung dient eine Lösung von Goldchlorid in Cyankalium. Der Gegenstand wird mit dem negativen Pol einer Batterie verbunden, während ein Goldblech als positiver Pol dient.

Die Goldplattierung ist analog der Silberplattierung.

Der Goldpurpur.

Der Cassiussche Goldpurpur dient zur Rotfärbung des Glases und in der Porzellanmalerei. Man erhält ihn aus einem neutralen Gemisch von 1 Teil Zinnchlorür, 2 Teilen Zinnchlorid und 1 Teil Goldchlorid. Der Niederschlag ist purpurbräunlich und hat keine konstante Zusammensetzung. Er enthält wohl eine Oxydationsstufe des Goldes mit Zinnsäure. 1 Teil Gold gibt gegen $3^1/_2$ Teile trockenen Goldpurpur.

Platin, Pt = 194,87.

Vorkommen. Es findet sich nur gediegen in kleinen, runden oder eckigen Körnern. Dasselbe kommt am Ural, in Brasilien, Peru, auf Borneo u. s. w. vor. Das rohe Platinerz enthält noch Eisen, Kupfer, Gold u. s. w. sowie die sogen. Begleiter des Platins: Palladium, Rhodium, Iridium, Osmium und Ruthenium, und zwar zwischen

$^1/_2$—6 % Iridium,
$^1/_3$—$2^3/_4$ „ Rhodium,
$^1/_2$—37 „ Osmium-Iridium und etwa $^1/_5$—2% Palladium.

Auch das rohe Silber enthält häufig Spuren von Platin.

Geschichtliches. Scaliger, gestorben 1558, erwähnt ein unschmelzbares Metall aus dem Bergwerk von Darien (bei Panama in Amerika), welches wahrscheinlich Platin war. Der Spanier de Ulloa erwähnt 1748 dieses Metalls als eines unverarbeitbaren, metallischen Steins. Watson nennt 1750 das Platin ein Halbmetall. Die Unlöslichkeit in Scheidewasser und die Löslichkeit in Königswasser beschrieb 1752 Scheffer. In Spanien hiess das Platin Platina del Pinto, kleines Silber von Pinto, weil es im Goldsande dieses Flusses bemerkt wurde. Der erste, welcher Platin aus Platinschwamm verarbeiten lehrte, war Graf Sickingen um 1772. Die Verarbeitung des Platins beschrieb eingehender 1828 Wollaston. Die Entzündbarkeit von Wasserstoff durch Platinschwamm benützte 1823 Döbereiner zur Herstellung seiner Zündmaschine.

Dass Platinlösung mit Laugensalzen einen gelben Niederschlag gibt, dagegen nicht mit Mineralalkali, erwähnt 1757 Markgraf.

Gewinnung. Früher behandelte man die Platinerze, die mit Zink zusammengeschmolzen wurden, mit kaltem Königswasser bis Gold, Eisen u. s. w. gelöst waren. Beim nachherigen Kochen mit Königswasser lösten sich Palladium, Platin und Rhodium, während Osmium, Iridium und Ruthenium ungelöst zurückblieben. Aus der Palladium, Platin und Rhodium haltigen Lösung kann nach dem Neutralisieren der Säure mit Soda durch Cyanquecksilber das Cyanpalladium gefällt werden. Setzt man zu der von diesem Niederschlag getrennten Lösung Salmiak, so fällt nun der Platinsalmiak nieder, aus welchem durch Glühen der metallische Platinschwamm gewonnen wird. Aus der Rhodium und Quecksilber haltigen Flüssigkeit können durch Zink beide Metalle gefällt werden.

Gegenwärtig wird das Platinerz mit Bleiglanz zusammengeschmolzen, indem das Blei alle Metalle des Erzes auflöst ausser Osmium-Iridium und Eisen. Dazu schmilzt man die Platinerze im Flammenofen mit Bleiglanz, wodurch sich ein geschmolzener Regulus bildet, unter dem sich Osmium-Iridium im festen Zustand findet, und auf welchem eine Schlacke schwimmt. Der das Platin enthaltende Bleiregulus wird auf dem Treibherde abgetrieben. Das zurückbleibende Platin wird in porösen Kalktiegeln im Knallgasgebläse anhaltend erhitzt, wobei die fremden Metalle teils verflüchtigt, teils als schmelzbare Verbindungen vom porösen Kalktiegel aufgesogen werden.

Eigenschaften. Das reine Platin ist weiss, weich wie Kupfer, hämmerbar und streckbar, von 21,4 sp. G. Es schmilzt bei 1775° (nach älteren Angaben zwischen 2000—2600°) und oxydiert sich hiebei nicht. Es ist nur in Königswasser löslich,

aber mit anderen Metallen legiert, auch etwas in Salpetersäure. Schmelzender Salpeter und Kali greift es an. Durch Glühen des Platinsalmiaks entsteht der Platinschwamm; Platinmohr oder Platinschwarz erhält man aus Platinlösung durch organische Substanzen, wie Alkohol, Zucker u. s. w. Der Platinschwamm absorbiert begierig Gase, besonders Sauerstoff; Platinmohr über 250° Vol. O. Deswegen wirken Platinschwamm und Platinmohr kräftig oxydierend; so wird Alkohol zu Essigsäure oxydiert, Wasserstoff, Knallgas u. s. w. werden entzündet.

Durch Zusammenschweissen des Platinschwammes in der stärksten Hitze wird kompaktes Platin erhalten.

Nachweisung. Platinchloridlösung gibt mit K Cl einen gelben Niederschlag von $Pt\,Cl_4 . 2\,K\,Cl$, mit Salmiak einen gelben von $Pt\,Cl_4 . 2\,N\,H_4\,Cl$. Diese Niederschläge sind in Äther-Alkohol unlöslich; nach dem Glühen hinterbleibt im ersteren Falle Platinschwamm und Chlorkalium, im letzteren bloss Platinschwamm. $H_2\,S$ fällt in der Wärme schwarzbraunes Schwefelplatin, in Schwefelammonium löslich.

Platinoxydul, Pt O.

Aus Platinchlorürlösung fällt Kali einen schwarzen Niederschlag von Hydroxydul, welches bei vorsichtigem Erhitzen in Pt O übergeht und bei stärkerem Erhitzen in Platin und Sauerstoff zerfällt.

Platinoxyd, $Pt\,O_2$.

Aus salpetersaurem Platin fällt Kali gelb-braunes Hydroxyd, $Pt\,(O\,H)_4$, welches schwach erhitzt in schwarzes $Pt\,O_2$ übergeht. Es bildet orangegelbe bis gelbbraune Salze.

Platinchlorür, $Pt\,Cl_2$.

Entsteht durch Erhitzen von $Pt\,Cl_4$ auf 228°. Es ist grünlich grau, in Wasser unlöslich.

Platinchlorid, $Pt\,Cl_4$.

Entsteht durch Einwirkung von Chlor auf Platinschwamm. Durch Auflösen von Platin in Königswasser und Abdampfen mit Salzsäure entsteht eine rote Salzmasse von $Pt\,Cl_4 . 2\,H\,Cl$ ($+ 6\,H_2\,O$?); dieselbe löst sich mit gelber Farbe in Wasser. Chlorkalium fällt daraus gelbes Chlorkaliumplatinchlorid $K_2\,Pt\,Cl_6$, Salmiak gelben Platinsalmiak $(N\,H_4)_2\,Pt\,Cl_6$. Diese Niederschläge sind in Wasser sehr schwer, in Äther-Alkohol fast gar

nicht löslich. Kochsalz gibt mit Platinchlorid keinen Niederschlag. Durch Glühen des erwähnten Platinsalmiaks wird Platinschwamm gewonnen.

Palladium, Pd = 105,98.

Vorkommen und Gewinnung. In Platinerzen macht es manchmal bis zu 2 Proz. aus. Es findet sich in kleinen Körnern in Brasilien und bis zu 5 und 10 Proz. im brasilianischen Gold. Letzteres wird mit Silber zusammengeschmolzen und dann mit Salpetersäure behandelt, worin Silber und Palladium sich lösen, während Gold zurückbleibt. Aus der Lösung wird das Silber mit Kochsalz gefällt als $Ag\,Cl$, und dann das Palladium entweder metallisch durch Zink oder durch Cyanquecksilber als Cyanpalladium.

Von den Palladium haltigen Platinerzen wird die Lösung in Königswasser mit Soda neutral gemacht und durch Cyanquecksilber das Cyanpalladium gefällt, woraus durch Glühen metallisches Palladium erhalten wird.

Geschichtliches. 1803 wurde das Palladium von Wollaston entdeckt und 1804 von ihm näher beschrieben.

Eigenschaften. Palladium ist weisser, weicher und leichter schmelzbar als Platin, von 11,4 sp. G. In H auf 100 ^{0} erhitzt, nimmt es über 900 Vol. H auf und erhitzt sich dann von selbst, wenn es an die Luft gebracht wird, wobei der H sich vollständig oxydiert. Es ist löslich in Salpetersäure, Salzsäure, Schwefelsäure und sehr leicht in Königswasser. Jod gibt auf Palladium einen schwarzen Fleck von $Pd\,J_2$.

Es dient zu Skalen und Kreiseinteilungen.

Nachweisung. Es löst sich schon in Salpetersäure mit rotbrauner Farbe zu Oxydulsalz. H_2S fällt daraus $Pd\,S$ als dunkelbraunen Niederschlag, unlöslich in Schwefelammonium. Jodkalium fällt schwarzes $Pd\,J_2$. Wenig Cyankalium, oder besser Cyanquecksilber, fällen gelbweisses bis gelbgraues $Pd\,Cy_2$, woraus durch Erhitzen Palladiumschwamm erhalten wird. Salmiak fällt die Oxydulsalze nicht; Zink oder Eisen fällen daraus das Metall.

Palladiumverbindungen.

Mit O bildet Pd das Oxydul, $Pd\,O$, und das Oxyd, $Pd\,O_2$; mit Chlor das Chlorür, $Pd\,Cl_2$, und das Chlorid, $Pd\,Cl_4$.

$Pd\,Cl_2$ bildet sich durch Auflösen von Pd in Salzsäure oder Königswasser und gibt eine schwarzbraune Masse, deren Lösung durch Jodmetalle als schwarzes, fast unlösliches $Pd\,J_2$ gefällt wird. Die Doppelsalze $Pd\,Cl_2 \,.\, 2\,KCl$, sowie $Pd\,Cl_2 \,.\, 2\,N\,H_4\,Cl$ sind besonders in warmem Wasser löslich.

$Pd\,Cl_4$ bildet sich durch Auflösen von $Pd\,Cl_2$ in konz. Königswasser.

Die Trennung der Begleiter des Platins.

Wie schon bei der Platingewinnung erwähnt wurde, lösen sich von den Platinerzen beim Kochen mit Königswasser hauptsächlich Palladium, Platin und teilweise Rhodium, während Osmium, Iridium und Ruthenium ungelöst zurückbleiben. Aus der Lösung wird nach dem Neutralisieren mit Soda durch Cyanquecksilber Cyanpalladium gefällt, das durch Glühen metallisches Palladium gibt. Darauf fällt man das Platin durch Salmiak als Platinsalmiak, und dann aus der noch Rhodium und Quecksilber haltenden Lösung

diese beiden Metalle durch Zink. Letztere Fällung wird in Salpetersäure gegeben, welche das Quecksilber auflöst und das Rhodium zurücklässt. Dieser Rückstand wird nun in Königswasser gelöst, mit Kochsalz eingedampft und mit heissem Alkohol ausgewaschen, wodurch $Na_6 Rh_2 Cl_{12}$ zurückbleibt, welches geglüht und mit Wasser gewaschen, reines Rhodium gibt.

Die in Königswasser ungelöst gebliebenen Rückstände von den Platinerzen sind schwarz und enthalten hauptsächlich Osmium-Iridium nebst geringen Mengen von Platin, Palladium, Rhodium und Ruthenium. Dieselben werden mit Blei und Bleiglätte zusammengeschmolzen und durch Salpetersäure das Blei sowie noch etwa vorhandenes Palladium gelöst, und dann mit Königswasser behandelt, welches das Platin auflöst. Der Rückstand wird mit überschüssigem Zink zusammengeschmolzen, und letzteres bei Weissglut verdampft. Das hiedurch schwammig gewordene Metall wird mit Kochsalz gemengt und in einem feuchten Chlorstrom erhitzt, wobei Überosmiumsäureanhydrid, $Os O_4$, verdampft und in Ammoniak oder Kali aufgefangen wird. Der Rückstand wird durch Destillation mit Salzsäure und Salpetersäure völlig vom Osmium befreit. Aus der verbleibenden Lösung wird zunächst durch geringen Zusatz von Salmiak Platin- und Iridiumsalmiak gefällt, und dann durch Eindampfen mit mehr Salmiak ein noch etwas platin- und iridiumhaltiger Rhodium- und Rutheniumsalmiak. Die Rhodiumverbindung kann durch Salmiaklösung ausgewaschen werden. Der Ruthenium-Iridium-Platin-Salmiak wird gelöst, mit Ammoniak alkalisch gemacht und durch Erwärmen Rutheniumhydroxyd gefällt. Die verbleibende Lösung wird eingedampft, mit Salpetersäure erwärmt und Salmiak zugesetzt, wodurch fast reiner Iridiumsalmiak erhalten wird, der durch Erhitzen in H metallisches Iridium gibt. Aus diesem Iridiumschwamm löst Königswasser nur noch etwas Platin auf.

Die Lösung von $Os O_4$ in Ammoniak wird mit Salzsäure verdampft, und der Rückstand mit Salmiak geglüht, wodurch metallisches Osmium erhalten wird.

Iridium, Ir = 193,09.

G e s c h i c h t l i c h e s. Dasselbe wurde mit dem Osmium 1802 von Tennant und 1803 von Descotils in den Platinarückständen als ein neues Metall vermutet. 1804 erklärte dann Tennant, dass die in Königswasser verbleibenden Platinrückstände aus zwei Metallen bestehen. Das eine erhielt den Namen Osmium von ὀσμή Geruch, das andere Iridium, wegen der Verschiedenheit der Farben seiner Salze.

E i g e n s c h a f t e n. Der bei der Verarbeitung der Platinerze erwähnte Iridiumschwamm wird zur weiteren Reinigung mit Salpeter geglüht, mit Wasser gewaschen, mit Blei zusammengeschmolzen und dann mit Salpetersäure und Königswasser behandelt. Das so erhaltene Iridium ist grau, sehr spröde und im Knallgasgebläse schwer schmelzbar. Es hat das sp. G. 15,8, und geschmolzen sogar 22,4. Das kompakte Metall wird von keiner Säure angegriffen. Für chemische Geräte eignet sich eine Iridiumplatinlegierung besser als reines Platin.

V e r b i n d u n g e n. Mit O bildet es die Verbindungen $Ir_2 O_3$ und $Ir O_2$. Durch Lösen von Iridiumschwamm in Königswasser bildet sich $Ir Cl_4$. Der Iridiumsalmiak, $Ir Cl_4 . 2 N H_4 Cl$, ist dunkelrot, löslich in 20 Teilen kaltem Wasser und gibt beim Glühen den Iridiumschwamm.

Osmium, Os = 198,95.

Die Lösung von Überosmiumsäureanhydrid, $Os\,O_4$, in Ammoniak wird mit Salmiak eingedampft und erhitzt, wobei Osmium als schwammige Masse hinterbleibt.

Eigenschaften. Es ist bläulich weiss, vom sp. G. 21,3. Bei Zutritt der Luft erhitzt, verbrennt es zu $Os\,O_4$, Überosmiumsäureanhydrid. Diese Verbindung entsteht auch bei Einwirkung von Chlor, sowie von Salpetersäure und Königswasser auf Osmium. $Os\,O_4$ schmilzt unter 100° und siedet hierauf. Der Dampf kondensiert sich zu farblosen Prismen und besitzt einen sehr starken, die Respirationsorgane angreifenden Geruch.

Rhodium, Rh = 104,28.

Geschichtliches. Es wurde 1804 von Wollaston entdeckt und erhielt den Namen von ῥοδόεις, rosig.

Eigenschaften. Es ist grauweiss, strengflüssiger als Platin, von 12,1 sp. G. Es wird nur in Legierung vom Königswasser angegriffen.

Verbindungen. Mit O bildet es die Verbindungen $Rh\,O$, $Rh_2\,O_3$ und $Rh\,O_2$. Mit Säuren bildet $Rh_2\,O_3$ Salze; dieselben werden durch $H_3\,N$ zitronengelb, durch $H_2\,S$ schwarz gefällt. Mit Cl bildet Rhodium $Rh_2\,Cl_6$, welches Doppelsalze gibt, von welchen $Rh_2\,Cl_6 \,.\, 6\,N\,H_4\,Cl$ löslich und $Rh_2\,Cl_6 \,.\, 6\,Na\,Cl$ in Alkohol unlöslich ist.

Ruthenium, Ru = 104,45.

Geschichtliches und Vorkommen. Dieses 1843 von Claus entdeckte Metall findet sich ausser in den Platinerzen als $Ru_2\,S_3$ im Laurit auf Borneo und in Oregon in Nordamerika vor. Es wird erhalten durch Reduktion seines Oxydes in H, sowie durch Erhitzen des Ammoniumrutheniumchlorids.

Eigenschaften. Es ist, im Knallgas geschmolzen, hart und spröde, von 12,26 sp. G.; es ist sehr schwer schmelzbar und in Königswasser nur langsam löslich.

Verbindungen. Mit O bildet es die Verbindungen $Ru\,O$, $Ru_2\,O_3$, $Ru\,O_2$ und $Ru\,O_4$. Die Salze entsprechen dem Oxyd $Ru\,O_2$ und sind dunkelbraun. Mit Cl bildet es $Ru\,Cl_2$, $Ru_2\,Cl_6$ und $Ru\,Cl_4$. Der Rutheniumsalmiak, $Ru_2\,Cl_6 \,.\, 4\,N\,H_4\,Cl$ und $Ru\,Cl_4 \,.\, 2\,N\,H_4\,Cl$, ist braunrot, von ersterer Zusammensetzung schwer, von letzterer leicht löslich in kaltem Wasser. Die Lösung zersetzt sich durch Kochen unter Fällung eines schwarzen Niederschlags.

Alphabetisches Register.

	Seite
A.	
Abtreiben d. Silbers	294
Achsen d. Krystalle	47
Adlervitriol, oder Salzburger Vitriol	267
Affinierung	304
Affinität	8
Aggregatzustand	47
Alabaster	206
Alaun	213
Alaunerde	214
Alaunschiefer	214
Alaunstein	213
Albit	215
Alfenid	270
Algarotpulver	282
Alkalien	160
Alkalimetalle	160
Alkalimetrie	186
Alkalische Erden	197
Aluminate	212
Aluminium	211
Aluminiumchlorid	212
„ hydroxyd	212
„ oxyd	212
„ silikat	215
„ sulfat	213
Alunit	213
Amalgam	159
Amalgamationsverfahren	294. 304
Amethyst	142
Amid	119
Ammoniak	119
Ammoniakalaun	215
Ammoniaksalze	193
„ sodaprozess	185
Ammonium	122
Ammoniumchlorid	194
„ hydrosulfid	194
„ karbonat	196
„ nitrat	196
„ nitrit	73
„ sulfat	195
„ sulfid	194
Amorph	49
Anatas	289
Anhydride	43 u. 44
Anhydrit	206
Anlassen des Stahls	231
Anthrazit	83
Antichlor	116
Antimon	278
Antimonbutter	282
„ chloride	282
„ glanz	283
„ legierungen	279
Antimonige Säure	281
Antimonoxyd	280
Antimonsäure	281
Antimonsulfid	283
„ wasserstoff	284
Apatit	207
Äquivalent	45
Aragonit	205
Arsen	273
Arsenchlorid	277
Arsenige Säure	275
Arsenikkies	273
Arsensäure	276
Arsenspiegel	275
Arsensulfide	277
Arsenwasserstoff	277
Asbest	210
Asche	169
Atmosphärische Luft	75
Atom	25
Atomgewicht	16 u. 34
Atomgewichtsbestimmung	28
Ätzbaryt	198
Ätzkali	163
Ätzkalk	203
Ätznatron	179
Aufschliessen	220
Auripigment	277
B.	
Baryum	197
„ chlorid	199
„ hydroxyd	198
„ karbonat	199
„ nitrat	199
„ oxyd	198
„ sulfat	199
„ sulfid	198
„ superoxyd	198
Basen	43
Bergblau	267
Bergkrystall	142
Berlinerblau	242
Beryll	221
Beryllerde	221
Beryllium	221
Berylliumoxyd	221
Bessemer Prozess	232
Bittererde, siehe Magnesia	208
Bittersalz	209
„ wasser	209

Seite

Blattaluminium 211
Blattgold 304
Blausäure 155
Blei 257
„ chlorid 261
„ chromat 262
„ glanz 260
„ glätte 259
„ hydroxyd 260
„ karbonat 261
„ nitrat 262
„ oxyd 259
„ sesquioxyd 260
„ suboxyd 259
„ sulfat 262
„ sulfid 260
„ superoxyd 260
„ weiss 261
Bohnenerz 225
Bor 80
Borate 140
Borax 189
Borsäure 138
Borwasserstoff 137
Brauneisenstein 225
Braunkohle 83
Braunstein 245
Brennstahl = Zementstahl 234
Britanniametall 285
Brom 56
Bromkalium 167
Bromsäure 101
Bromsilber 296
Bromstickstoff 123
Bromwasserstoff 88
Bronze 268
Brucin zur Nachweisung von HNO_3. 129
Buchdruckermetall 279
Buntkupfererz 263

C.

Cäment oder Cement, s. Zement 218

Seite

Cämentstahl = Zementstahl 234
Cäsium 193
Cäsiumverbindungen 193
Calcium 201
„ chlorid 204
„ fluorid 205
„ hydroxyd 203
„ hydrosulfid 204
„ hypochlorit 206
„ karbonat 205
„ oxyd 201
„ phosphat 207
„ silikat 207
„ sulfat 205
„ sulfid 204
Calomel 302
Cassler Gelb 261
Cassius Purpur 307
Chamäleon, mineralisches 245
Chemie, Ableitung des Wortes 1
Chemische Tinte 297
Chilisalpeter 187
Chlor 54
„ aluminium 212
„ ammonium 194
„ arsen 277
„ baryum 199
„ blei 261
„ bor 138
„ calcium 204
„ chromsäure 253
„ eisen 241
„ hydrat 55
„ ige Säure 98
„ kalium 165
„ kalk 206
„ kobalt 248
„ kohlenstoff 147
„ kupfer 266
„ lithium 193
„ magnesium 209
„ mangan 246
„ natrium 179

Seite

Chlorpalladium 310
„ platin 309
„ quecksilber 302
„ säure 98
„ schwefel 104
„ silber 296
„ stickstoff 122
„ thallium 271
„ wasser 55
„ wasserstoff 86
„ wismut 273
„ zink 255
„ zinn 288
Chrom 250
„ ate 252
„ alaun 253
„ chloride 253
„ eisenstein 250
„ gelb 262
„ grün-Chromoxyd 251
„ hydroxyd 251
„ oxyd 251
„ oxydul 251
„ rot 263
„ säure 251
Cölestin 200
Coaks 85
Colcothar 109
Crownglas = Krownglas 194
Curcuma oder Kurkuma 43
Cyan 154
„ metalle, siehe die betreffenden Metalle 155
Cyanwasserstoff 155

D.

Davys Sicherheitslauge 64
Destilliertes Wasser 95
Diamant 81
Dithionige Säure 116
Dithionsäure 117
Döbereiners Zündmaschine 92

Seite

Dolomit 208
Drummonds Licht 93
Dualistische Formeln 45
Dunsthöhle 148

E.

Eisen, chemisch reines 238
Eisenalaun 243
„ chloride 241
„ erze 225
„ glanz 225
„ glimmer 225
„ hammerschlag 239
„ karbonat 243
„ kies oder Pyrit 240
„ oxyd 239
„ säure 240
„ vitriol 242
Elektrochemische Spannungsreihe 10
Elektrolyse 10
Elemente 7
Erdmetalle 210
Eudiometrie 76

F.

Fahlerze 273
Fayencethon 218
Feldspat 215
Feurige Schwaden 144
Flamme 65
Fliegenstein 274
Flintglas 191
Fluor 59
„ bor 138
„ calcium 205
„ wasserstoff 89
Flussäure 90
Flusspat 205
Formel, chemische 17 u. 34
Frischprozess 229 u. 231
Fumarolen 138

Seite

G.

Galmey 254
Garkupfer 264
Gase 18 u. 49
Gaskrug 149
Gelbbleierz 289
Geschichte der Chemie 1
Giftmehl 275
Gips 206
Glanzkobalt 248
Glas 190
Glasur 218
Glaubersalz 181
Glimmer 215
Glockenmetall 268
Gneis 215
Gold 303
„ chlorid 306
„ legierungen 306
„ oxyde 305
„ proben 306
„ purpur 307
„ schwefel 283
Gradierhäuser 179
Granit 215
Graphit 82
Grauspiessglanzerz 283
Greenockit 256
Grün, Rinmanns 249
„ Schweinfurter 276
Grünbleierz 257
Grünspan 267
Gusseisen = graues Roheisen 224
Gusstahl 237

H.

Haarkies 249
Halogene 59
Hammerschlag 239
Harmonika, chemische 53
Härte des Wassers 93
Hausmannit 245
Hirschhornsalz 196

Seite

Höllenstein 297
Hochofen 226
Holzkohle 84
Hornsilber 296
Hundsgrotte 148
Hydraulischer Kalk 218

I.

Imid 119
Indifferent 47
Indigo, zur HNO_3 Nachweisung 129
Infusorienerde 142
Iridium 311
„ verbindungen 311
Isomer 49
Isomorph 33

J.

Jod 57
„ kalium 167
„ säure 101
„ stickstoff 123
„ tinktur 59
„ wasserstoff 89
Jungfernquecksilber 299

K.

Kadmium 256
„ verbindungen 257
Kali-Kaliumoxyd 162
„ lauge 163
Kalium 160
„ antimonsaures 282
„ chlorsaures 176
„ chromsaures 252
„ kieselsaures 177
„ kohlensaures 169
„ salpetersaures 170
„ schwefelsaures 168
„ unterchlorigsaures 98
„ Aluminium-Alaun 213
„ chlorat 176
„ hydroxyd 163

	Seite
Kaliumkarbonat	169
„ nitrat	170
„ oxyde	162
„ silikat	177
„ sulfat	168
„ sulfide	164
Kalk, siehe Calciumoxyd	201
Kalkbrei	203
„ milch	203
„ spat	205
„ stein	205
„ wasser	203
Kanonenmetall	268
Kaolin	217
Karat	82
Kelpsoda	182
Kermes	283
Kesselstein	95
Kiesel	81
„ eisenstein	226
„ erde	141
„ fluorbaryum	198
„ fluorkalium	162
„ fluorwasserstoff	141
„ guhr	142
„ säure	141
„ zinkerz = „ galmey	254
Knallgas	91
„ gasgebläse	92
„ gold	305
„ quecksilber	303
„ silber	297
Knochenmehl	207
Kobalt	246
„ blau	248
„ blüte	246
„ chlorür	248
„ glanz	248
„ kies	248
„ oxyde	247
Kochsalz	179
Königswasser	130
Kohle	83
Kohlenchloride	147
„ oxyd	151
Kohlensäure	147
„ stoff	81
„ stoffeisen	223
„ sulfid	152
„ wasserstoffe	143
Korund	211
Kreide	205
Kryolith	211
Krystallographie	47
Kupfer	263
„ chloride	266
„ glanz	266
„ karbonat	267
„ kies	266
„ lasur	267
„ legierungen	268
„ nickel	249
„ nitrat	267
„ oxyd	266
„ sulfat	266
„ vitriol	266

L.

Lackmus	41
Lapis causticus	163
„ infernalis	297
Lasurstein	216
Leblancs Verfahren	182
Legierung	159
Leichte Metalle	157
Lepidolith	192
Leuchtgas	145
Leucon	141
Lignit	83
Lithion = Lithiumoxyd	193
Lithium	192
„ verbindungen	193
Lötigkeit des Silbers	297
Luft, atm.	75
Luftballon	54
Lustgas	123

M.

Magnesia = Magnesiumoxyd	208
Magnesia alba	210
Magnesia usta	208
Magnesit	210
Magnesium	208
„ kieselsaures	210
„ kohlensaures	210
„ schwefels.	209
„ chlorid	209
„ karbonat	210
„ oxyd	208
„ sulfat	209
„ sulfid	209
Magneteisenstein	225
Magnetkies	241
Malachit	267
Mangan	244
„ blende-glanz	245
„ chlorür	246
„ glanz	245
Manganit	244
Mangankarbonat	244
„ oxyde	244
„ säure	245
„ spat	244
„ superoxyd	245
„ sulfid	245
Marienglas	206
Marmor	205
Marshscher Apparat	278
Massikot	260
Meerschaum	210
„ wasser	165
Mennige	260
Mergel	217
Messing	268
Metalle	11
Metalloide	11
Metamer	49
Metantimonsäure	281
Metaphosphorsäure	136
„ zinnsäure	286
Milchglas	192
Mineralisches Chamäleon	245
Mineralwasser	95
Mörtel	203
Molekül	25
Molekulargewicht	26

Seite

Molybdän 289
„ verbindungen 290
Monothionige Säure 105
Monothionsäure 105
Musivgold 287

N.

Näpfchenkobalt 273
Natrium 177
„ borsaures 189
„ kieselsaures 190
„ kohlensaures 181
„ phosphors. 189
„ salpetersaures 187
„ schwefelsaur. 180
„ unterschwefligsaures 116
„ alaun 215
„ chlorid 179
„ metaphosphat 189
„ hydroxyd 179
„ hyposulfit 116
„ karbonat 181
„ nitrat 187
„ oxyd 178
„ phosphat 189
„ pyrophosphat 189
„ silikat 190
„ sulfat 180
„ sulfid 179
Natron 178
„ feldspat 215
„ lauge 179
„ wasserglas 190
Neusilber 250
Neutralisieren 44
Nickel 249
„ verbindungen 250
Nitroverbindungen 129

O.

Ölbildendes Gas 145
Opal 142
Opperment 277
Osmium 312
„ verbindungen 312
Oxydation 63

Seite

Oxyde 65
Ozon 67

P.

Palladium 310
„ verbindungen 310
Passivität des Eisens 129
Pechblende 291
Pentathionsäure 117
Permanentweiss 199
Phlogiston 66
Phospham 137
Phosphor 77
„ bromide 133
„ calcium 204
„ chloride 132
„ jodide 133
„ kupfer 269
„ oxychlorid 132
„ salz 197
„ sulfide 137
„ triamid 137
„ wasserstoff 130
Phosphorige Säure 134
Phosphorsäure 135
Pinksalz 288
Platin 307
„ verbindungen 309
Polymer 50
Porzellan 217
Porzellanthon 217
Pottasche 169
Puddelofen 229 u. 231
Pyroantimonsäure 281
Pyrolusit 245
Pyrophosphorsäure 136

Q.

Quartscheidung 304
Quarz 142
Quecksilber 299
„ chloride 302
„ jodide 302
„ nitrate 303
„ oxyde 301
„ sublimat 302
„ sulfide 301

Seite

R.

Raseneisenstein 225
Rattengift 275
Rauschgelb 277
Realgar 277
Reduktion 67
Retortengraphit 85
Rhodium 312
„ verbindungen 312
Rinmanns Grün 249
Rösten 160
Roheisen 223
Rohsalpeter 173
Roses Legierung 159
Rosten des Eisens 238
Rotgiltigerz 293
Rotkohle 84
Rubidium 193
„ verbindungen 193
Rubin 211
Russ 85
Ruthenium 312
„ verbindungen 312
Rutil 288

S.

Säuerling = Sauerwasser 148
Säureanhydrid 42
Säuren 41
Salmiak 194
„ geist 121
Salpeter 170
„ kubischer 187
„ erde 172
„ plantage 172
„ raffinierung 173
„ siederei 172
Salpetersäure 127
„ rauchende 128
„ wasserfreie 127
Salpetrige Säure 125
Salze 44
Salzgärten 179
Salzsäure 87
Salzsole 179
Saphir 211

	Seite
Sauerstoff	60
Sauerstoffbestimmung	76
„ theorie	67
Säuren	41
Scheeles Grün	276
Scheelit	290
Scheidewasser	127
Scherbenkobalt	274
Schiesspulver	173
Schlacke	226
Schlagende Wetter	144
Schmelzpunkt der Metalle	158
Schmiedeisen	228
Schminkweiss = Wismutweiss	273
Schnellot	285
Schrifterz	303
Schriftgiessermetall	279
Schwaden, feuriger	144
Schwarzkupfer	264
Schwefel	68
„ ammonium	194
„ antimon	283
„ arsen	277
„ baryum	198
„ blei	260
„ blumen	70
„ calcium	204
„ chloride	104
„ eisen	240
„ gold	305
„ kadmium	257
„ kalium	164
„ kies	240
„ kobalt	248
„ kohlenstoff	152
„ kupfer	266
„ leber	164
„ mangan	245
„ milch	71
„ nickel	250
„ quecksilber	301
„ säure	114
„ „ engl.	109
„ „ rauch.	108
„ „ wasserfr.	114

	Seite
Schwefelsilber	296
„ wasser	102
„ wasserstoff	102
„ zink	256
„ zinn	287
Schweflige Säure	106
Schweisseisen	223
Schwerspat	199
Selen	71
„ ige Säure	118
„ säure	118
„ wasserstoff	118
Sicherheitslampe	64
Silber	293
„ amalgam	294
„ chlorid	296
„ glanz	296
„ hornerz	296
„ legierungen	297
„ münzen	297
„ nitrat	297
„ oxyde	295
„ sulfat	297
„ sulfid	296
Silikate	143
Silicium	81
„ chloride	141
„ fluorid	141
„ säure	141
„ wasserstoff	140
Silicon	141
Smalte	248
Smaragd	221
Smirgel	211
Soda	181
Spateisenstein	225
Spekstein	210
Speerkies oder Wasserkies	240
Speiskobalt	246
Sphärosiderit	225
Spiegeleisen	223
Spiegelmetall	268
Stabeisen	228
Stahl	230
Stahlwasser	95
Stangenschwefel	70

	Seite
Stanniol	285
Status nascendi	26
Steinkohle	83
Steinsalz	180
Stereochromie	177
Stickoxyd	124
Stickoxydul	123
Stickstoff	73
„ oxyde	123
Stöchiometrie	13
Strahlkies	240
Strass	191
Strontian	200
Strontianit	200
Strontium	199
„ verbindungen	200
Stuck	206
Substitution	9
Sulfosalze	45
Sumpferz	225
Sumpfgas	144

T.

Talk	210
„ erde	208
Tellersilber	294
Tellur	72
„ gold	303
„ ige Säure	118
„ Säure	119
„ wasserstoff	118
„ wismut	72
Tetrathionsäure	117
Thallium	270
„ verbindungen	271
Thon	217
Thonerde	212
Tierkohle	85
Tinkal	189
Titan	288
„ verbindungen	289
Topas	211
Töpferthon	217
Treibherd	294
Trithionsäure	117
Trona	182
Tropfsteine	205

	Seite
Turnbulls Blau	242
Tusche, chinesische	85
Typen	40

U.

Überchlorsäure	100
„ jodsäure	102
„ mangansäure	245
„ salpetersäure	130
Ultramarin	216
Unterchlorige Säure	97
„ chlorsäure	100
„ phosph. Säure	134
„ salpetersäure	126
„ schwefelsäure	117
„ schwefl. Säure	116
Uran	291
„ verbindungen	292
Urao	182

V.

Varec Soda	182
Verbrennungsprozess	64
Vergolden	307
Versilbern	299
Verwandtschaft	8
Verwittern	96
Vitriol, blauer (Cu)	266
„ grüner (Fe)	242
„ weisser (Zn)	256
Vitriolöl	108
Volumtheorie	20

W.

Wasser	92
„ glas	177
„ kies	240
„ mörtel	218
„ stoff	51
„ stoffsuperoxyd	96
„ stoffsupersulfid	104
„ zersetzungsapparat	52
Weissbleierz	261
Weissfeuer	277
Weissieden	298
Wertigkeit	36
Wismut	271
„ verbindungen	272
Witherit	199
Wolfram	290
„ verbindungen	291
Woodsche Legierung	272
Wootz	235

X.

Xanthogensäure	154

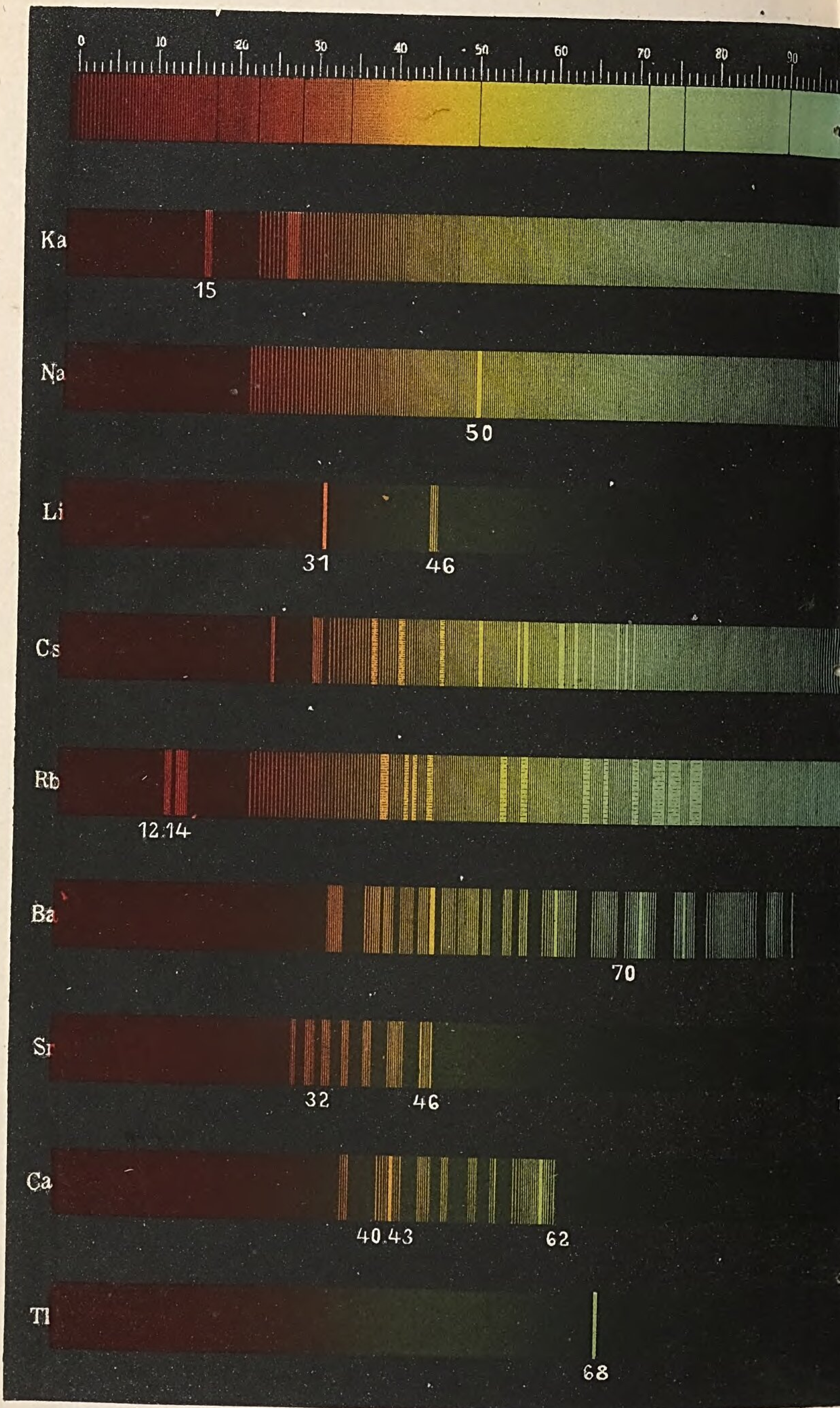
Z.


Zaffer	246
Zement	218
Zersetzung	9
Ziegelthon	217
Zink	254
„ verbindungen	255
Zinkenit	278
Zinn	284
„ chloride	288
„ legierungen	285
„ oxyde	286
„ säure	286
„ stein	286
„ sulfid	287
Zündhölzchen	80
Zündmaschine	92

Sinnstörende Druckfehler.

Seite 27	Zeile 2 v. u.	lies:	H_2O (Dampf)	statt	H_2O.	
„ 42	„ 8 v. u.	„	ἄλς, Salz	„	ἅλς das Salz.	
„ 45	„ 20 v. o.	streiche:	K H.			
„ 135	„ 14 v. o.	lies:	1777	„	1770.	
„ 140	„ 3 v. u.	„	SiO_2	„	Si O.	

Kgl. Hof- und Universitäts-Buchdruckerei von Dr. C. Wolf & Sohn in München.


0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
Ka
15
Na
50
Li
31
46
Cs
Rb
12.14
Ba
70
Sr
32
46
Ca
40.43
62
Tl
68



110
120
130
140
150
160
170
157
109.112
140.142
105
140

Bei **Theodor Ackermann**, k. Hof-Buchhändler in München sind ferner erschienen:

Baeyer, Adolf, und **Geul**, Albert, Das neue chemische Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München. Separatabdruck aus der Zeitschrift für Baukunde. Band III. 8 S. Imp. 4°. Mit 5 Tafeln 1880. 2 ℳ. 40 ₰.

Günther, Sigmund, Grundlehren der mathematischen Geographie und elementaren Astronomie zum Gebrauche in höheren Mittelschulklassen und bei akademischen Vorträgen. VIII u. 127 S. gr. 8° mit 62 Textillustrationen 1878. 1 ℳ. 80 ₰.

Knilling, Rudolf, Zur Reform des Rechenunterrichts in den Volksschulen. Erste Abteilung: Mein Programm. — Kritik der Pestalozzischen, Grubeschen und gegenwärtigen Rechenmethode. II und 172 S. gr. 8°. 1884. 1 ℳ. 40 ₰.

Künstle, Guido, Kohlenstoffskizzen. Ein organisch-chemisches Hohes Lied. Zweite Auflage. IV u. 60 S. 8°. 1882. 1 ℳ. 20 ₰.

Lüroth, Dr. Jacob, Grundriss der Mechanik. IV u. 80 S. 8°. 1881. 1 ℳ. 40 ₰.

Miller, Wilhelm, Über die Bestandteile des flüssigen Storax und einige Derivate derselben. 39 S. gr. 8°. 1874. 80 ₰.

— und **Kiliani**, Dr. H., Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie. XII und 254 S. 8° mit 69 Abbildungen im Text und einer Separattafel. 1884. 9 ℳ.

Recknagel, Dr. Georg, Ebene Geometrie für Schulen. Dritte, verbesserte Auflage. X u. 203 S. gr. 8° mit eingedruckten Holzschn. 1885. 2 ℳ.

Schüler, Wilh., Friedr., Neue Theorie des Imaginären in der Funktionenrechnung und der analytischen Geometrie. Programm zu dem Jahresberichte der k. bayerischen Realschule Freising pro 1877/78. Mit einer Tafel II u. 56 S. 4°. 4 ℳ.

— Lehrbuch der analytischen Geometrie des Punktes, der Geraden und der Kegelschnitte, dann der Strahlbüschel und Punktreihen (projektivische Geometrie). Mit Übungsaufgaben. Mit vier Tafeln in Steindruck. XI und 247 S. gr. 8°. 1879. 4 ℳ. 80 ₰.

Sickenberger, Adolf, Leitfaden der Arithmetik nebst Übungsbeispielen. Dritte umgearbeitete Auflage. VI und 188 S. 8°. 1 ℳ. 60 ₰.

Walberer, Prof. Dr. Joh. Chr., Anfangsgründe der Mechanik fester Körper mit vielen Übungsaufgaben zum Schulgebrauche an Gymnasien und technischen Lehranstalten. Fünfte durchgesehene Auflage. VI und 166 S. 8°. Mit 50 Holzschnitten. 1885. 2 ℳ. 40 ₰.

— Leitfaden zum Unterrichte in der Arithmetik und Algebra an Gymnasien und verwandten Anstalten. Zweite Auflage. VIII und 152 S. gr. 8°. 1884. 1 ℳ. 60 ₰.

BUCHBINDEREI
VON
AUGUST WERZ
· MÜNCHEN ·

Bayerische StaatsBibliothek
Münchener DigitalisierungsZentrum Digitale Bibliothek

Wagner, August

Lehrbuch der unorganischen Chemie für Mittelschulen sowie zum Selbststudium

München 1886

Chem. 311 f
urn:nbn:de:bvb:12-bsb11582426-0